



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月24日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-254171

出 願 人
Applicant(s):

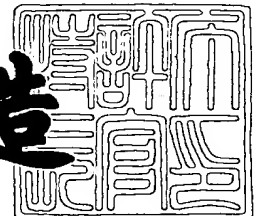
富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
FEB 06 2002
TC 1700

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091184

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35614

【提出日】 平成12年 8月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岡田 久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊勢 俊大

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 三島 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 田口 敏樹

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子

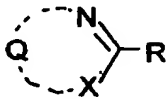
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に設けた一対の電極間に発光層または発光層を含む有機化合物薄層を形成した発光素子において、該発光層または該有機化合物薄層の少なくとも 1 層にヘテロ原子を 2 つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物とオルトメタル化錯体を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 におけるヘテロ原子を 2 つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【化 1】

一般式 (I)



(式中、R は水素原子または置換基を表す。X は O、S または $N-R^a$ (R^a は水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)) を表す。Q は N および X と結合してヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【請求項 3】 請求項 1 におけるオルトメタル化錯体がイリジウム錯体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 有機発光層が高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子に関するものであり、特に高輝度で発光効率が高く、耐久性に優れる発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

今日、種々の発光素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光（EL）素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な発光素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている（アプライド フィジックス レターズ，51巻，913頁，1987年）。この文献に記載された発光素子はトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体（Alq）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（アミン化合物）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

【0003】

近年、有機EL素子をカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されているが、高性能カラーディスプレイを開発する為には、青・緑・赤、それぞれの発光素子の特性を向上する必要がある。

発光素子特性向上の手段として、アプライド フィジックス レターズ，75巻，4頁，（1999年）に記載のイリジウム錯体からの発光を利用した緑色発光素子が報告されている。本素子は外部量子効率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子効率5%を凌駕しているが、耐久性に問題があり、その改良が望まれていた。

【0004】

一方、有機発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では発光輝度、発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、高輝度、高効率発光化が大きな課題となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような実情に鑑みてなされたものであり、高輝度、高効率発光可能で耐久性に優れた発光素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この課題は下記によって達成された。

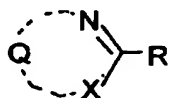
(1) 基板上に設けた一对の電極間に発光層または発光層を含む有機化合物薄層を形成した発光素子において、該発光層または該有機化合物薄層の少なくとも1層にヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物とオルトメタル化錯体を含むことを特徴とする発光素子。

(2) (1)におけるヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする(1)記載の発光素子。

【0007】

【化2】

一般式(I)



【0008】

(式中、Rは水素原子または置換基を表す。XはO、SまたはN-R^a(R^aは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。QはNおよびXと結合してヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。)

(3) (1)におけるオルトメタル化錯体がイリジウム錯体であることを特徴とする(1)または(2)に記載の発光素子。

(4) 有機発光層が高分子化合物を含むことを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の発光素子。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物は、炭素原子、水素原子以外の原子を基本骨格内に2つ以上有する化合物であり、単環または縮環であっても良い。ヘテロ環骨格としては、好ましくはN、O、S原子から選ばれる原子を2つ以上有するものであり、更に好ましくは少なくとも一つN原子を骨格内に有する芳香族ヘテロ環であり、特に好ましくはN原子を骨格内

に2つ以上有する芳香族ヘテロ環である。また、ヘテロ原子は縮合位置にあっても、非縮合位置にあってもよい。

ヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格としては、例えばピラゾール、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、インダゾール、プリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロロイミダゾール、ピロロトリアゾール、ピラゾロイミダゾール、ピラゾロトリアゾール、ピラゾロピリミジン、ピラゾロトリアジン、イミダゾイミダゾール、イミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、トリアゾロピリジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンソトリアゾール、テトラザインデン、トリアジンなどが挙げられ、好ましくはイミダゾピリダジン、イミダゾピリジン、イミダゾピラジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、トリアジンであり、より好ましくはイミダゾピリジン、イミダゾピラジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾールであり、更に好ましくはイミダゾピリジン、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、トリアジンであり、特に好ましくはイミダゾピリジンである。

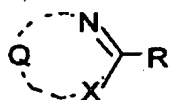
【0010】

ヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物として好ましくは下記一般式(I)で表される化合物である。

【0011】

【化3】

一般式(I)



【0012】

式中、Rは水素原子または置換基を表す。XはO、SまたはN-R^a (R^aは水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。)を表す。Q

はNおよびXと結合してヘテロ環を形成するのに必要な原子群を表す。また、RとX、RとQは可能な場合には結合して環を形成しても良い。

Rで表される置換基として、例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリアル基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2 - エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリアルオキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1 - ナフチルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリアルオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げ

られる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド

、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には連結して環を形成してもよい。

【0013】

Rで表される置換基として好ましくは、脂肪族炭化水素基(R^a の同基参照)、アリール基およびヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアリール基、5または6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアリール基、N、S、O原子の少なくとも一つを含む5または6員の芳香族ヘテロ環基であり、最も好ましくはアリール基である。

【0014】

XはO、Sまたは $N-R^a$ を表す。 R^a は水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

R^a で表される脂肪族炭化水素基は直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o-プロピル、t e r t-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~

20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）であり、より好ましくはアルキル基である。

【0015】

R^a で表されるアリール基は、単環または縮環のアリール基であり、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、更に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-メトキシフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル等が挙げられる。

R^a で表されるヘテロ環基は、単環または縮環のヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数2～10のヘテロ環基）であり、好ましくは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレン原子の少なくとも一つを含む芳香族ヘテロ環基である。 R^a で表されるヘテロ環基の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、セレノフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデン、カルバゾール、アゼピン等が挙げられ、好ましくは、フラン、チオフェン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリンであり、より好ましくはフラン、チオフェン、ピリジン、キノリンであり、更に好ましくはキノリンである。

【0016】

R^a で表される脂肪族炭化水素基、アリール基、ヘテロ環基は置換基を有して

いてもよく、置換基としては一般式 (I) における R で表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい置換基も同様である。

R^a として好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくはアリール基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアリール基である。

【0017】

X として好ましくは O、 $N-R^a$ であり、より好ましくは $N-R^a$ であり、特に好ましくは $N-Ar$ (Ar はアリール基 (好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~20、更に好ましくは炭素数 6~12 のアリール基)、芳香族ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~12、更に好ましくは炭素数 2~10 の芳香族ヘテロ環基) であり、好ましくはアリール基である。) である。

【0018】

Q は N および X と結合してヘテロ環を形成するに必要な原子群をあらわす。Q で形成されるヘテロ環として好ましくは芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは 5~8 員の芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは 5 または 6 員環の芳香族ヘテロ環であり、特に好ましくは 5 員環の芳香族ヘテロ環である。

Q で形成されるヘテロ環の具体例としては、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、テルラゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、オキサトリアゾール環、チアトリアゾール環等が挙げられ、好ましくはイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環であり、より好ましくはイミダゾール環、オキサゾール環であり、更に好ましくはイミダゾール環である。

Q で形成されるヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては例えば R で表される基の置換基として挙げたものが適用できる。Q の置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基

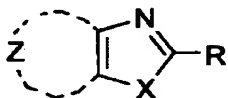
、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基である。

一般式 (I) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (II) で表される化合物である。

【0019】

【化4】

一般式 (II)



【0020】

式中、RおよびXはそれぞれ一般式 (I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Zは芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Zで形成される芳香族環は芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環のいずれでもよく、具体例としては、例えばベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、テルロフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、テルラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、ピラゾール環などが挙げられ、好ましくはベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環であり、より好ましくはベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環であり、更に好ましくはベンゼン環、ピリジン環であり、特に好ましくはピリジン環である。

Zで形成される芳香族環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有していてもよい。置換基としては例えば一般式 (I) におけるRで表される基の置換基として挙げたものが適用でき、Zで形成される芳香族環の置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基

、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコシカルボニルアミノ基、アリールオシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、芳香族ヘテロ環基である。

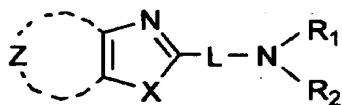
【0021】

一般式 (I) で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式 (A-II) または (B-II) で表される化合物である。

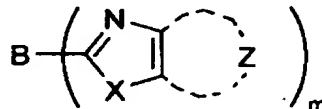
【0022】

【化5】

一般式(A-II)



一般式(B-II)



【0023】

一般式 (A-II) における X は一般式 (I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Z は一般式 (I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R₁ および R₂ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基またはヘテロ環基を表す。また、可能な場合は R₁ と R₂、R₁ と L、R₂ と L、X と L はそれぞれ互いに連結して環を形成しても良い。

【0024】

R₁ および R₂ で表される脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基 (好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~20、更に好ましくは炭素数 1~12 であり、例えば、メチル、エチル、i s o-プロピル、n-

ブチル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、更に好ましくは炭素数2～12であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、更に好ましくは炭素数2～12であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）であり、好ましくはアルキル基、アルケニル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アリル基、 R_1 、 R_2 がLと結合して縮合環（例えばユロリジン環、ピロール環、アゼピン環等）を形成したものである。

【0025】

R_1 および R_2 で表されるアリール基は、単環または縮環のアリール基であり、好ましくは炭素数6～30の単環～4員環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル等が挙げられる。）であり、より好ましくは炭素数6～20のフェニル基または炭素数10～24のナフチル基であり、更に好ましくは炭素数6～12のフェニル基または炭素数10～16のナフチル基である。

【0026】

R_1 および R_2 で表されるヘテロ環基は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を少なくとも一つ含む3ないし10員環の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であっても良いし、更に他の環と縮合環を形成していても良い。

ヘテロ環基として好ましくは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子またはセレン原子を少なくとも一つ含む3ないし10員環の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは5または6員環の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくは、窒素原子または硫黄原子を含む5または6員環の芳香族ヘテロ環基である。

ヘテロ環の具体例としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフェン、セレノフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、トリアゾール、トリ

アジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジ
アゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキ
ノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、
プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベン
ゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール
、テトラザインデン等が挙げられる。ヘテロ環として好ましくは、チオフェン、
トリアゾール、オキサゾール、ピリジン、トリアジン、キノリンであり、より好
ましくはチオフェン、ピリジン、トリアジン、キノリンであり、更に好ましくは
チオフェンである。

【0027】

R_1 、 R_2 で表される脂肪族炭化水素基、アリール基およびヘテロ環基は置換基
を有していてもよく、置換基としては、一般式 (I) の R で表される基の置換基
として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

【0028】

R_1 、 R_2 として好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり
、より好ましくはアリール基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアリ
ール基である。

【0029】

L は連結基を表す。L で表される連結基として好ましくは、単結合、C、N、
O、S、Se、Te、Si、Ge など形成される連結基であり、より好ましく
は単結合、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、二価のヘテ
ロ環（好ましくは芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはアゾール、チオフェン
、フラン環から形成される芳香族ヘテロ環などである。）および N とこれらの組
み合わせから成る基であり、更に好ましくはアリーレン、二価の芳香族ヘテロ環
および N とこれらの組み合わせから成る基であり、更に好ましくはアリーレン、
二価の芳香族ヘテロ環であり、特に好ましくはフェニレン、チエニレンおよび N
とこれらの組み合わせから成る基であり、最も好ましくはフェニレンである。ま
た、可能な場合には L は R_1 、 R_2 と連結して環を形成しても良い。

【0030】

Lで表される連結基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばRで表される基の置換基として挙げたものが適用できる。Lの置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基である。

【0031】

一般式(B-I I)におけるXは一般式(I)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Zは一般式(I I)におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

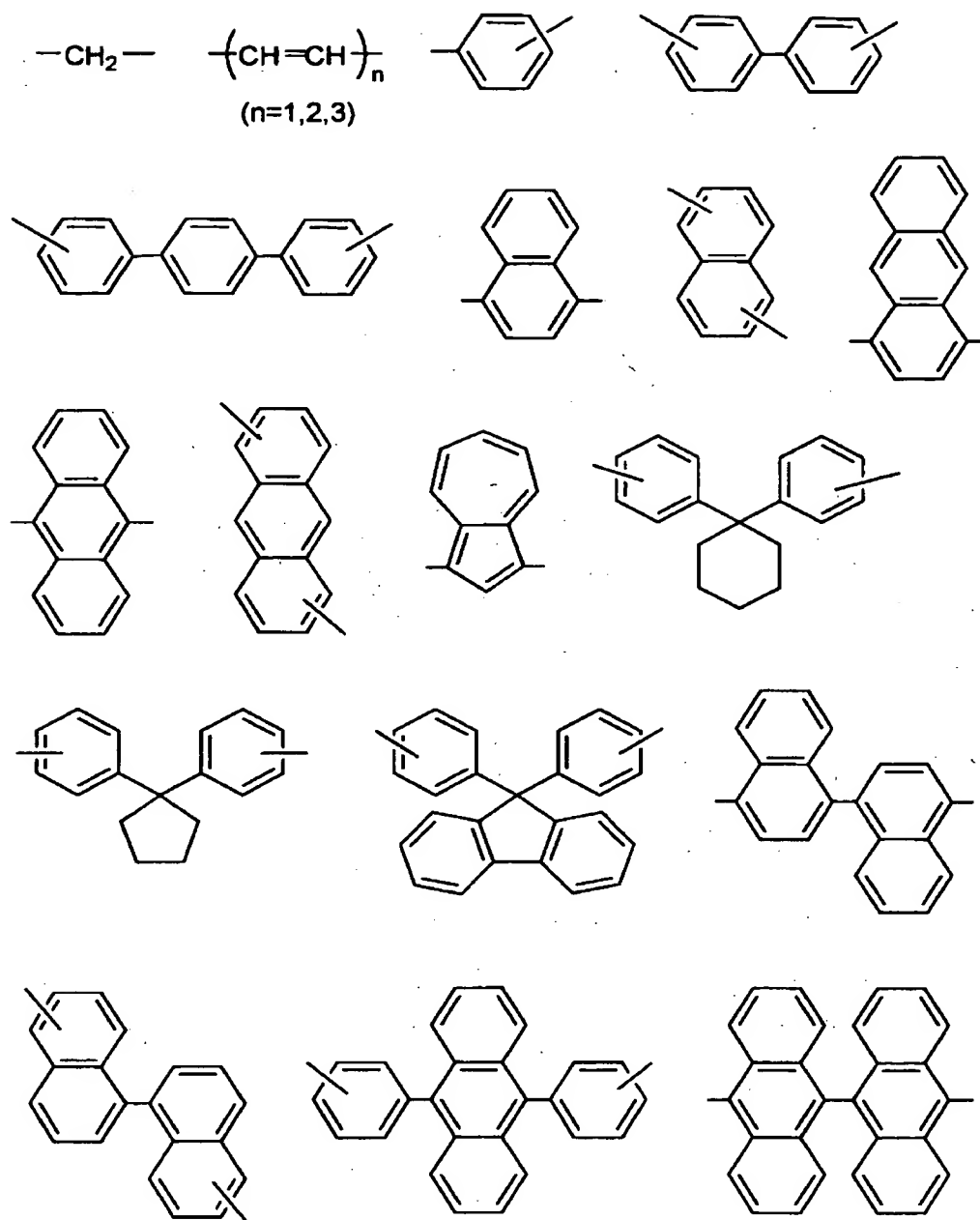
Bは連結基を表す。Bで表される連結基として好ましくは、単結合、C、N、O、S、Si、Geなどで形成される連結基であり、例えば一般式(I I)におけるLとして挙げたものが適用できる。Bとして好ましくは単結合、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、二価のヘテロ環(好ましくは芳香族ヘテロ環であり、より好ましくはアゾール、チオフェン、フラン環から形成される芳香族ヘテロ環などである。)およびNとこれらの組合わせから成る基であり、更に好ましくはアリーレン、二価の芳香族ヘテロ環およびNとこれらの組合わせから成る基である。

【0032】

Bで表される連結基(Lで表される連結基を含む)の具体例としては、単結合の他、例えば以下のものが挙げられる。

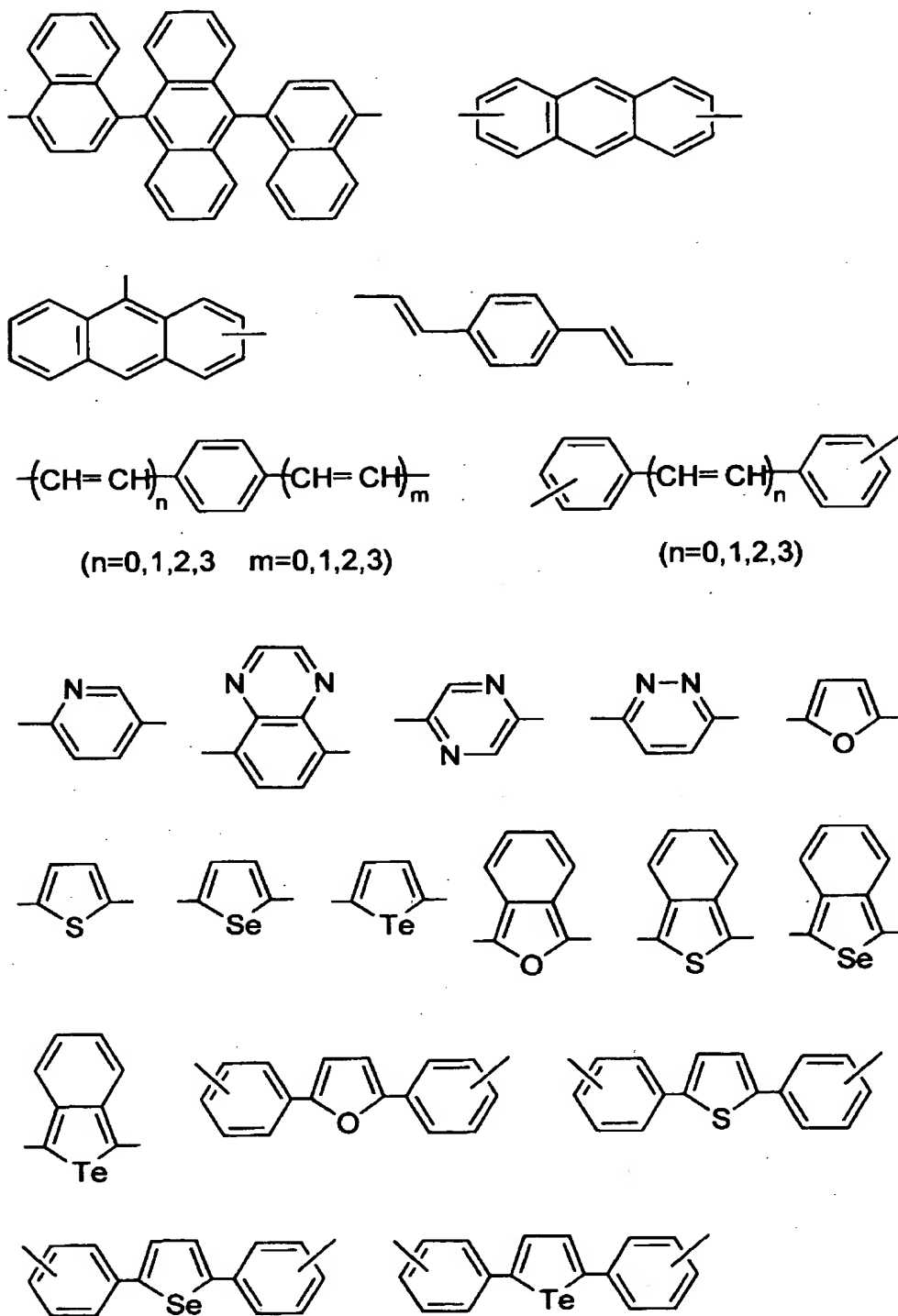
【0033】

【化 6】



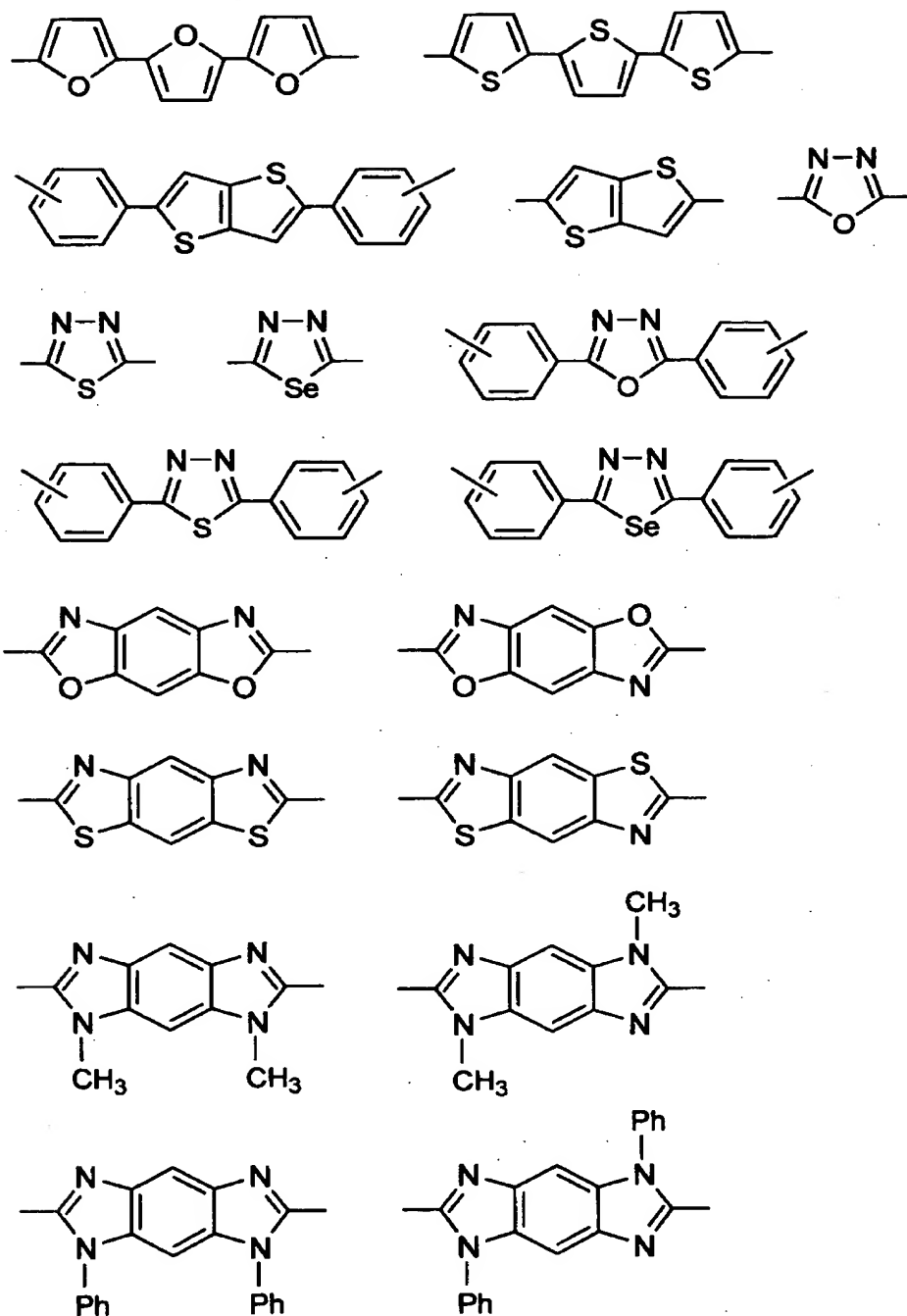
【0034】

【化 7】



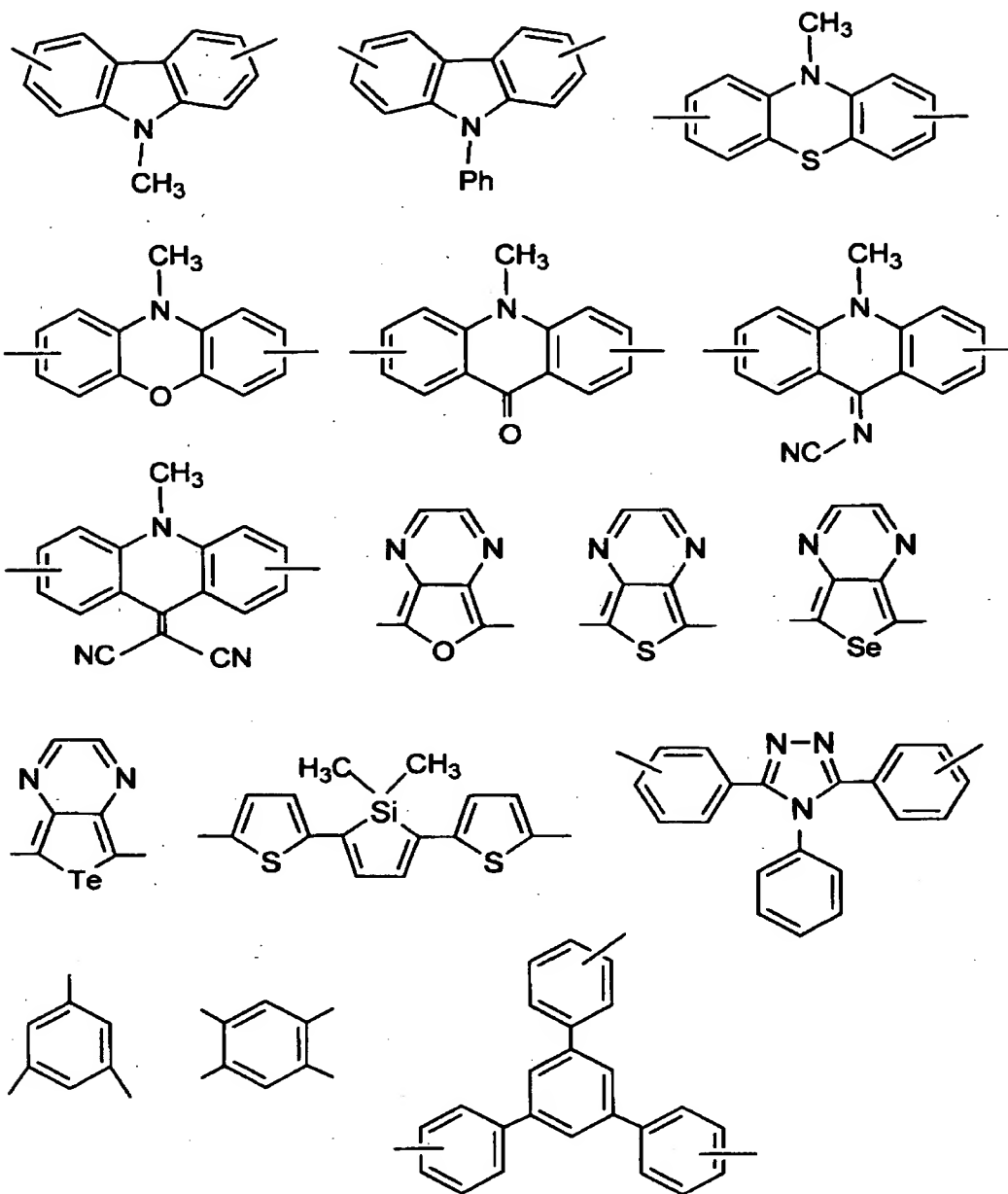
【0035】

【化 8】



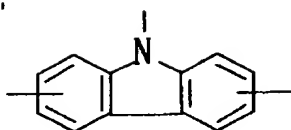
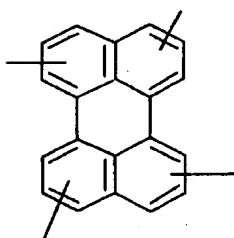
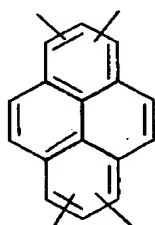
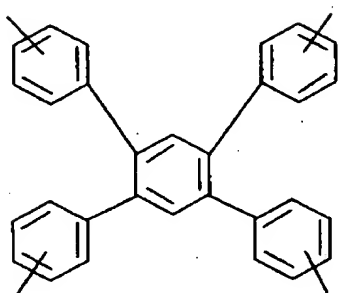
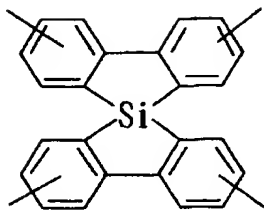
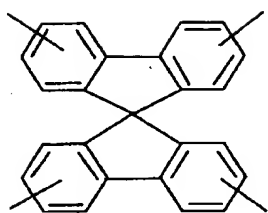
【0036】

【化 9】



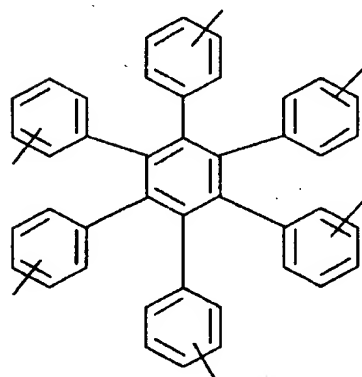
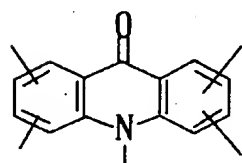
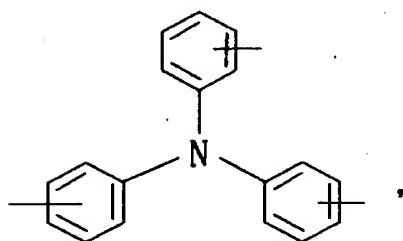
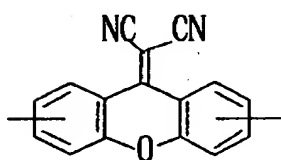
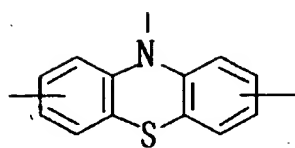
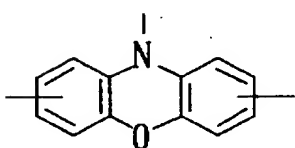
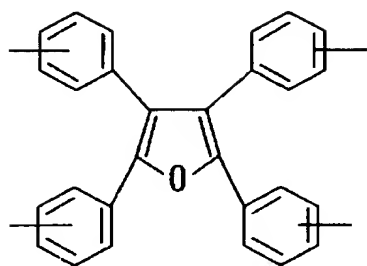
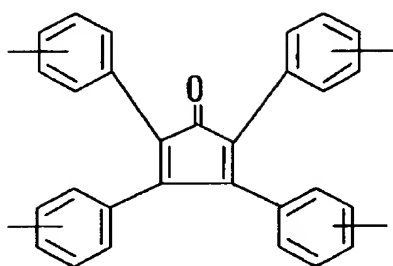
【0037】

【化 10】



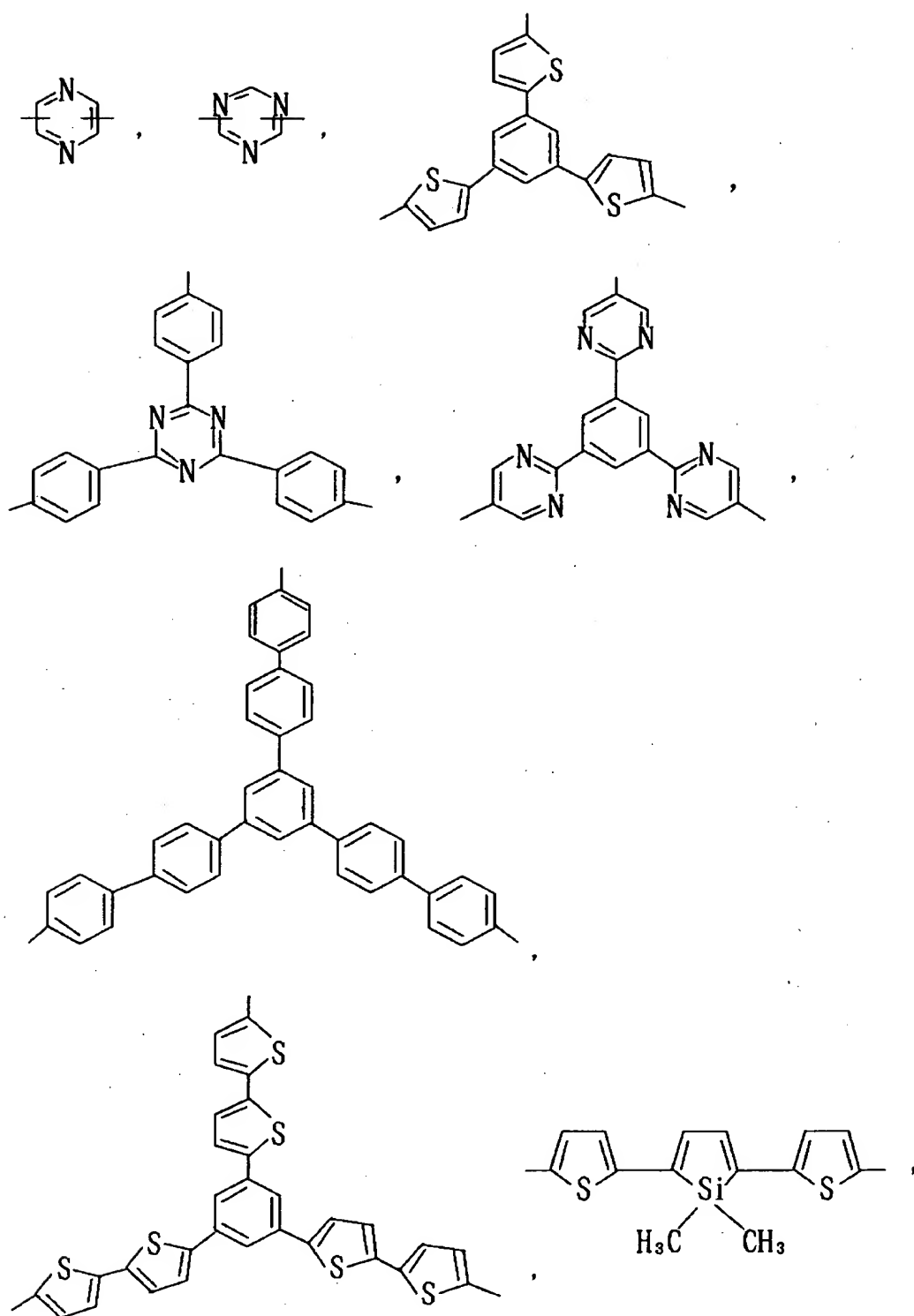
【0038】

【化 1 1】



【0039】

【化 1 2】



【 0 0 4 0 】

mは2以上の整数を表し、好ましくは2ないし8、より好ましくは2ないし6

、更に好ましくは2ないし4であり、特に好ましくは2または3であり、最も好ましくは3である。

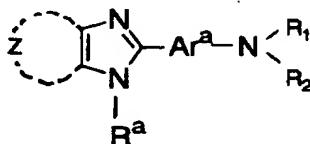
【0041】

一般式 (A-I I) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (A-I I I) で表される化合物である。

【0042】

【化13】

一般式 (A-III)



【0043】

式中、Zは一般式 (I I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R₁、R₂は一般式 (A-I I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R^aは一般式 (I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Ar^aはアリーレンまたは二価の芳香族ヘテロ環基を表し、これらの基は一般式 (A-I I) におけるLで説明した好ましいアリーレン、二価の芳香族ヘテロ環基と同義である。Ar^aで表されるアリーレンまたは二価の芳香族ヘテロ環基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばRで表される基の置換基として挙げたものが適用できる。Ar^aの置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基である。

【0044】

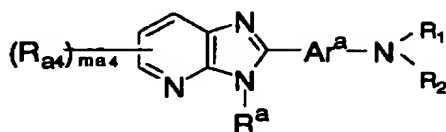
一般式 (A-I I) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (A-I

V) または (A-V) で表される化合物である。

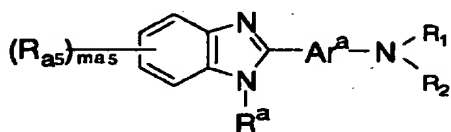
【0045】

【化14】

一般式 (A-IV)



一般式 (A-V)



【0046】

式中、 R_1 、 R_2 は一般式 (A-I I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R^a は一般式 (I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 Ar^a は一般式 (A-I I I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

R_{a4} および R_{a5} は、それぞれ置換基を表し、置換基としては一般式 (I) におけるRで表される基の置換基として挙げたものが適用でき、 R_{a4} 、 R_{a5} として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基である。また、可能な場合には置換基同士が連結して環を形成していても良い。

m_{a4} は0ないし3の整数を表し、好ましくは0ないし2、より好ましくは0または1、更に好ましくは0である。

m_{a5} は0ないし4の整数を表し、好ましくは0ないし3、より好ましくは0ないし2、更に好ましくは0または1、特に好ましくは0である。

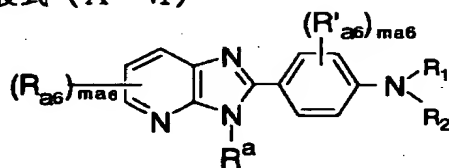
【0047】

一般式 (A-III) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (A-VI) または一般式 (A-VII) で表される化合物である。

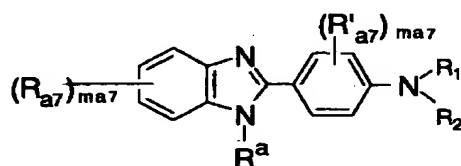
【0048】

【化15】

一般式 (A-VI)



一般式 (A-VII)



【0049】

式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ一般式 (A-III) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R^a は一般式 (I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{a6} は一般式 (A-IV) における R_{a4} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{a7} は一般式 (A-V) における R_{a5} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 m_{a6} は一般式 (A-IV) における m_{a4} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 m_{a7} は一般式 (A-V) における m_{a5} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

R'_{a6} および R'_{a7} は、それぞれ置換基を表し、置換基としては一般式 (I) における R で表される基の置換基として挙げたものが適用でき、 R'_{a6} および R'_{a7} として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ヘテロ環基、シリル基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ

環基である。また、可能な場合には置換基同士が連結して環を形成していても良い。

m'_{a6} および m'_{a7} は 0 ないし 4 の整数を表し、好ましくは 0 ないし 3、より好ましくは 0 ないし 2、更に好ましくは 0 または 1、特に好ましくは 0 である。

一般式 (A-I I) で表される化合物のうち、特に好ましくは一般式 (A-V I) で表される化合物である。

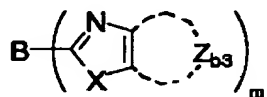
【0050】

一般式 (B-I I) で表される化合物のうち、より好ましくは一般式 (B-I I I) で表される化合物である。

【0051】

【化16】

一般式 (B-III)



【0052】

式中、B、X および m は、それぞれ一般式 (B-I I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 Z_{b3} は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。 Z_{b3} で形成される芳香族ヘテロ環として好ましくは 5 または 6 員の芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは 5 または 6 員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは 6 員の含窒素芳香族ヘテロ環である。

Z_{b3} で形成される芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばフラン、チオフェン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、ピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。

Z_{b3} で形成される芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、ま

た置換基を有してもよい。置換基としては一般式 (I) の R で表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

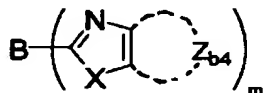
【0053】

一般式 (B-I I) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (B-I V) で表される化合物である。

【0054】

【化17】

一般式 (B-IV)



【0055】

式中、B、Xおよびmは、それぞれ一般式 (B-I I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Z_{b4}は含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。

Z_{b4}で形成される含窒素芳香族ヘテロ環として好ましくは5または6員の含窒素芳香族ヘテロ環であり、より好ましくは6員の含窒素芳香族ヘテロ環である。

Z_{b4}で形成される含窒素芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、セレナゾール、テルラゾールなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、ピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。

Z_{b4}で形成される芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては一般式 (I) の R で表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

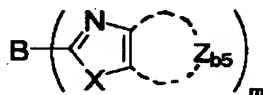
【0056】

一般式 (B-I I) で表される化合物のうち、よりに好ましくは一般式 (B-V) で表される化合物である。

【0057】

【化18】

一般式 (B-V)



【0058】

式中、B、Xおよびmは、それぞれ一般式 (B-I I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Z_{b5}は6員の含窒素芳香族ヘテロ環を形成するに必要な原子群を表す。

Z_{b5}で形成される6員の含窒素芳香族ヘテロ環の具体例としては、例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジンなどが挙げられ、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、ピラジンであり、更に好ましくはピリジンである。

Z_{b5}で形成される6員の含窒素芳香族ヘテロ環は更に他の環と縮合環を形成してもよく、また置換基を有してもよい。置換基としては一般式 (I) のRで表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

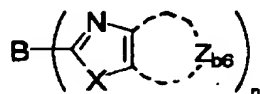
【0059】

一般式 (B-I I) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (B-V I) で表される化合物である。

【0060】

【化19】

一般式 (B-VI)



【0061】

式中、BおよびXは、それぞれ一般式 (B-I I) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Z_{b6}は一般式 (B-V) におけるZ_{b5}と同義

であり、また好ましい範囲も同様である。

n は 2 ないし 8 の整数を表し、好ましくは 2 ないし 6、より好ましくは 2 ないし 4 であり、更に好ましくは 2 または 3 であり、特に好ましくは 3 である。

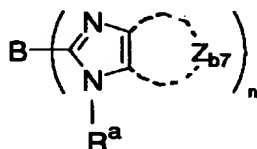
【0062】

一般式 (B-I I) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (B-V I I) で表される化合物である。

【0063】

【化 20】

一般式 (B-VII)



【0064】

式中、B は一般式 (B-I I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。Z_{b7} は一般式 (B-V) における Z_{b5} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 n は一般式 (B-V I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。R^a は一般式 (I) におけるそれと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

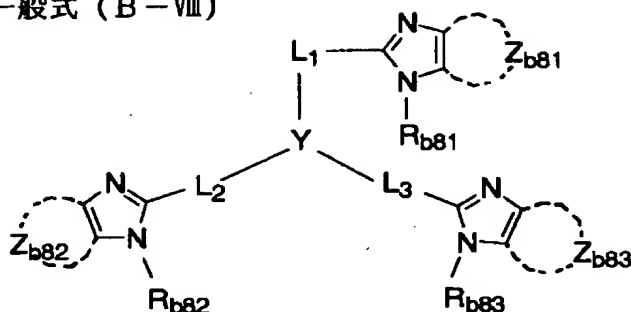
【0065】

一般式 (B-I I) で表される化合物のうち、更に好ましくは一般式 (B-V I I I) で表される化合物である。

【0066】

【化 21】

一般式 (B-VIII)



【0067】

式中、 R_{b81} 、 R_{b82} および R_{b83} は、それぞれ一般式 (I) における R^a と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 Z_{b81} 、 Z_{b82} および Z_{b83} は、それぞれ一般式 (B-V) における Z_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

L_1 、 L_2 および L_3 は、それぞれ一般式 (A-III) における L と同義である。

L_1 、 L_2 、 L_3 として好ましくは、単結合、アリーレン、二価の芳香族ヘテロ環およびこれらの組合わせから成る連結基であり、より好ましくは単結合、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、ピラジン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾールおよびこれらの組合わせから成る連結基であり、更に好ましくは単結合、ベンゼン、チオフェンおよびこれらの組合わせから成る連結基であり、特に好ましくは単結合、ベンゼンおよびこれらの組合わせから成る連結基であり、最も好ましくは単結合である。

L_1 、 L_2 、 L_3 は置換基を有してもよく、置換基としては一般式 (I) の R で表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。

【0068】

Y は窒素原子または1, 3, 5-ベンゼントリイル基を表すが、後者は2, 4, 6位に置換基を有してもよく、置換基としては例えばアルキル基、アリアル基

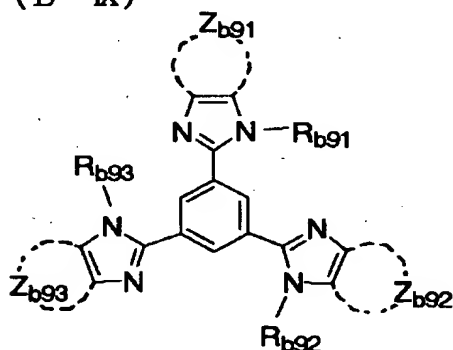
、ハロゲン原子などが挙げられる。Yとして好ましくは窒素原子または無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基であり、より好ましくは無置換1, 3, 5-ベンゼントリイル基である。

一般式(B-I I)で表される化合物のうち、特に好ましくは下記一般式(B-I X)で表される化合物である。

【0069】

【化22】

一般式(B-IX)



【0070】

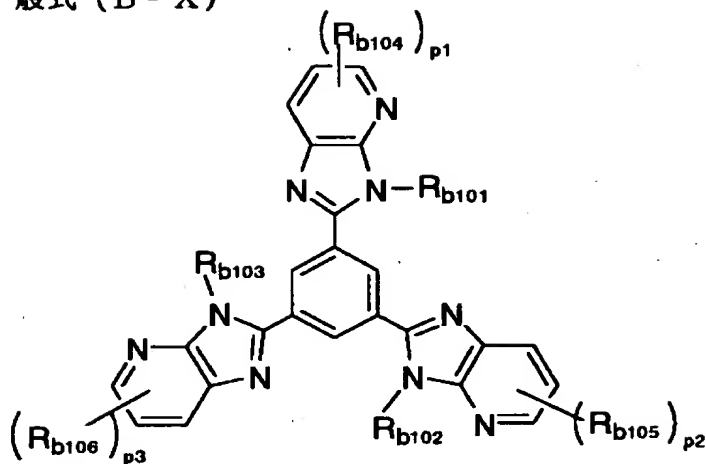
式中、 R_{b91} 、 R_{b92} および R_{b93} は、それぞれ一般式(I)における R^a と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 Z_{b91} 、 Z_{b92} および Z_{b93} は、それぞれ一般式(B-V)における Z_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

一般式(B-I I)で表される化合物のうち、最も好ましくは下記一般式(B-X)で表される化合物である。

【0071】

【化23】

一般式 (B-X)



【0072】

式中、 R_{b101} 、 R_{b102} および R_{b103} は、それぞれ一般式(I)における R^a と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{b104} 、 R_{b105} および R_{b106} は、それぞれ置換基を表し、置換基としては一般式(I)のRで表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。また可能な場合、置換基同士が連結して環を形成してもよい。 $p1$ 、 $p2$ および $p3$ は、それぞれ0ないし3の整数を表し、好ましくは0ないし2、より好ましくは0または1、更に好ましくは0である。

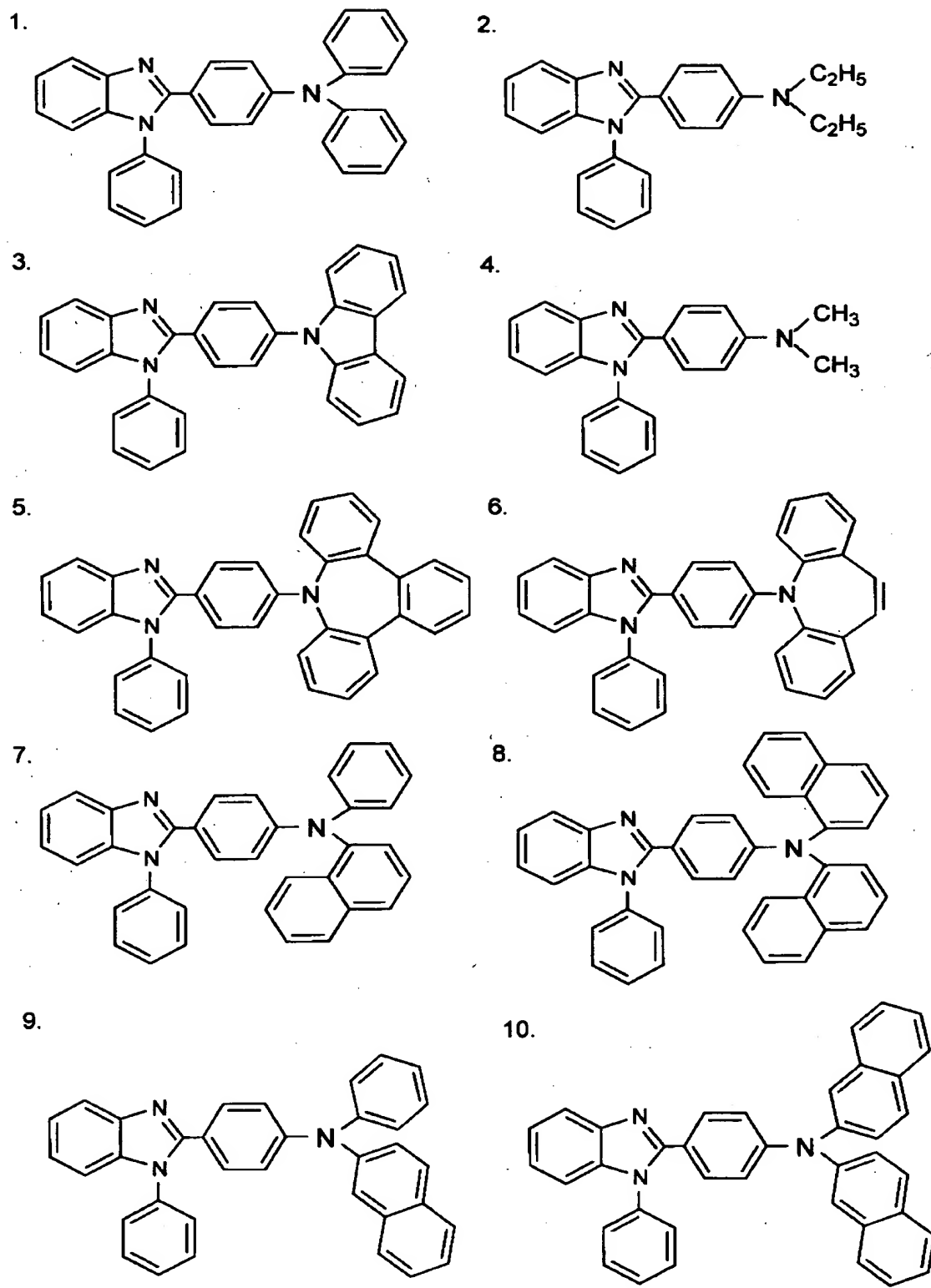
【0073】

また、本発明で用いるヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物は繰り返し単位を一つ有する、いわゆる低分子化合物であっても良く、また、繰り返し単位を複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物(重量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000~5000000、より好ましくは2000~1000000、さらに好ましくは3000~100000である。)であっても良い。

以下に本発明で用いるヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】

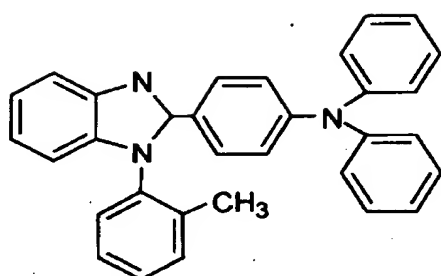
【化 24】



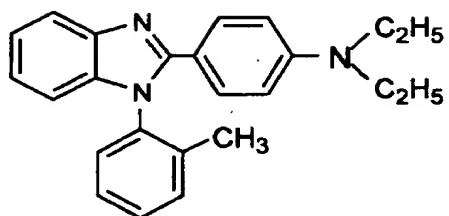
【0075】

【化 25】

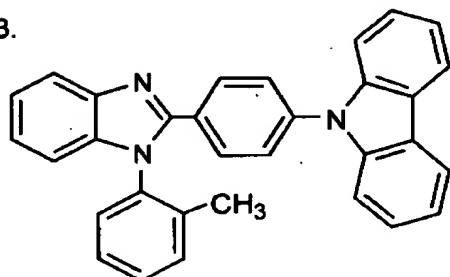
11.



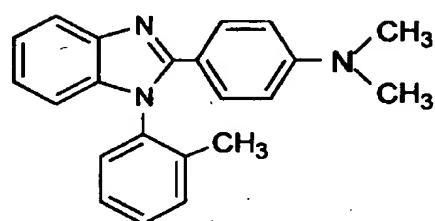
12.



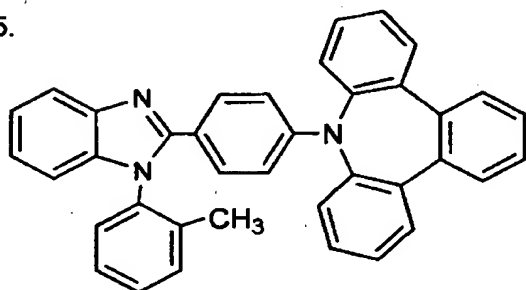
13.



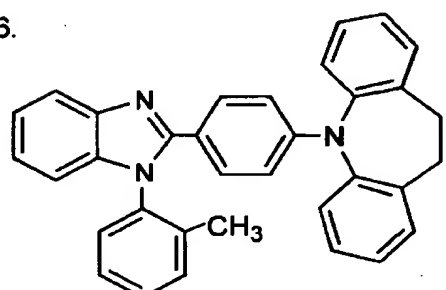
14.



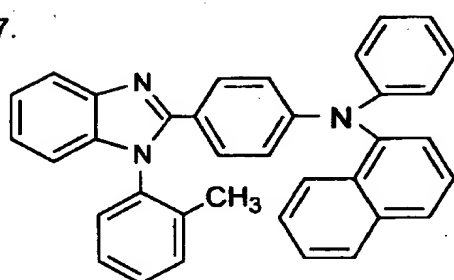
15.



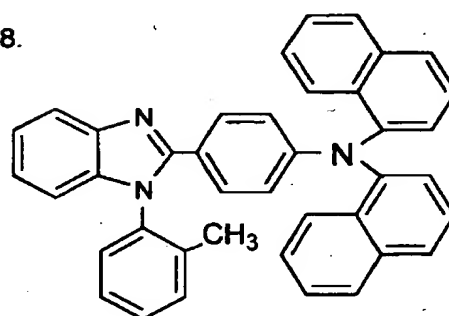
16.



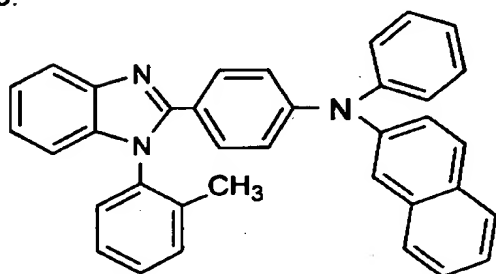
17.



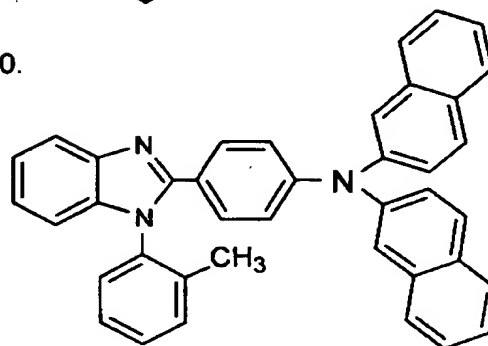
18.



19.



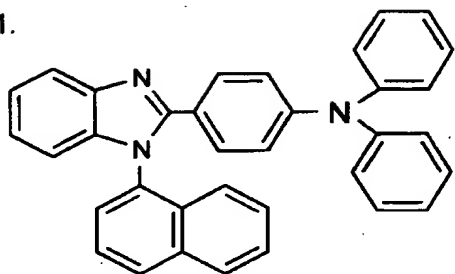
20.



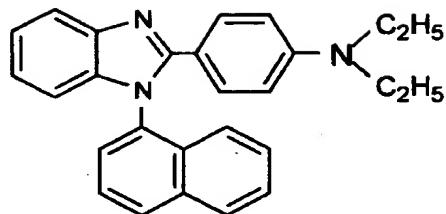
【0076】

【化 26】

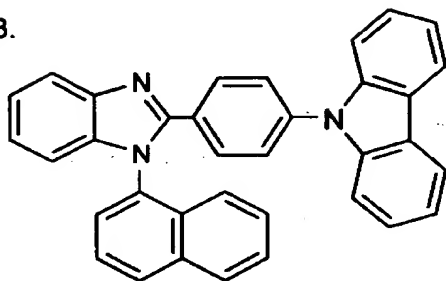
21.



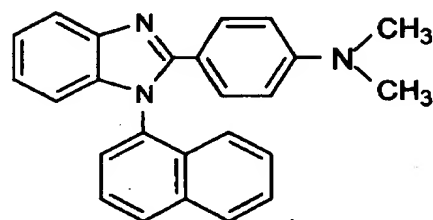
22.



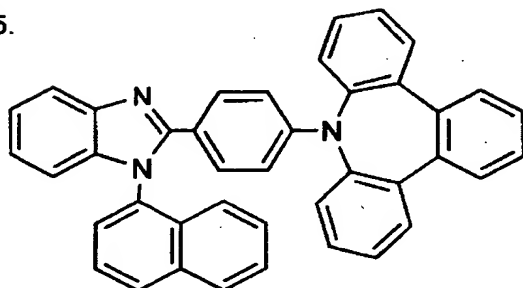
23.



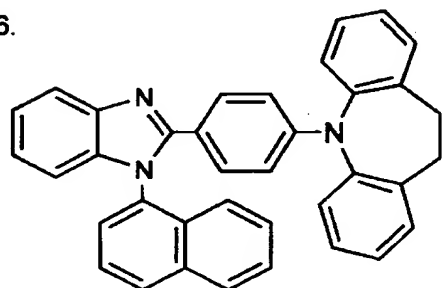
24.



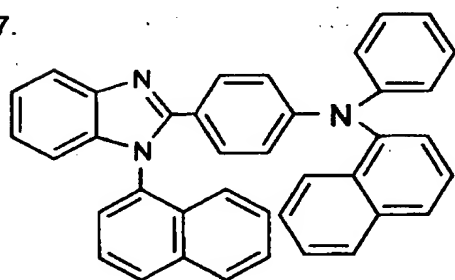
25.



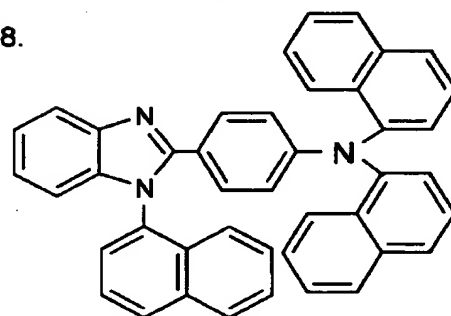
26.



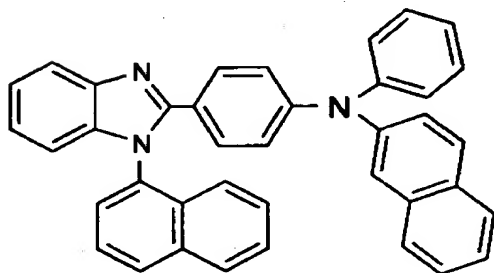
27.



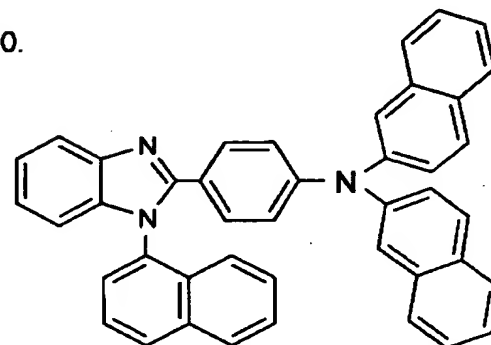
28.



29.



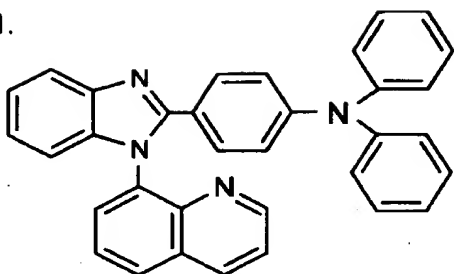
30.



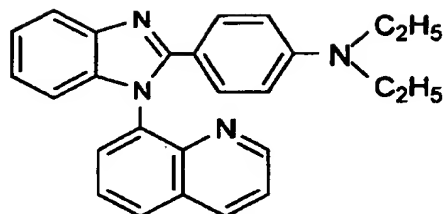
【0077】

【化 27】

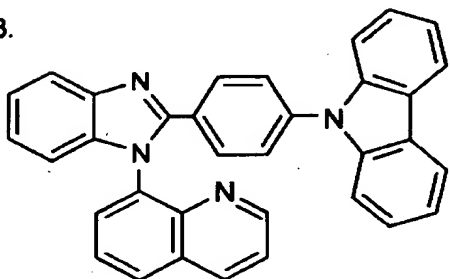
31.



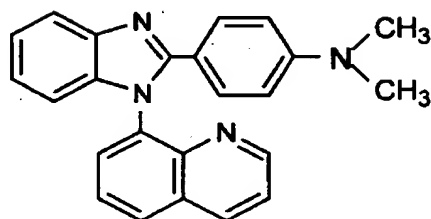
32.



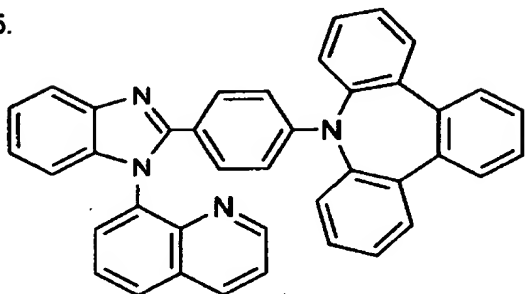
33.



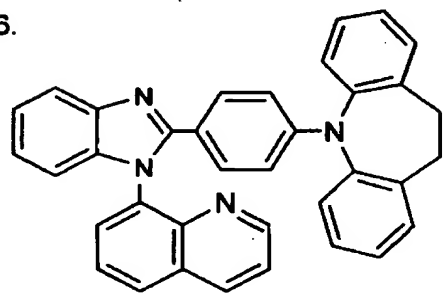
34.



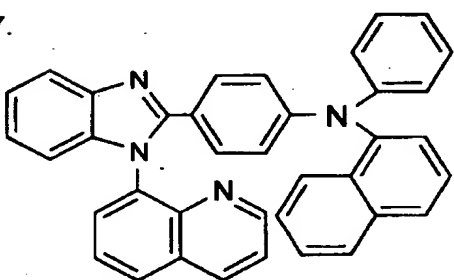
35.



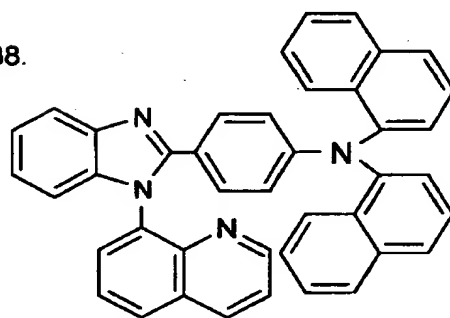
36.



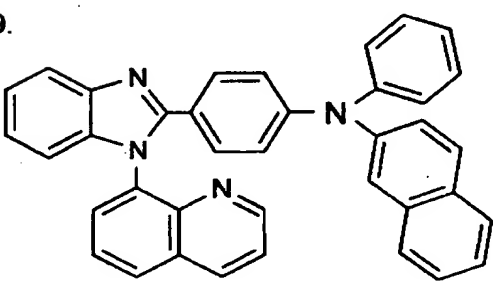
37.



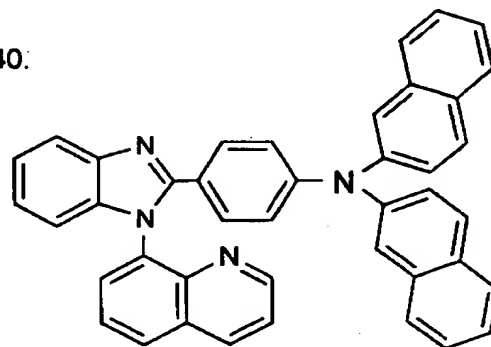
38.



39.



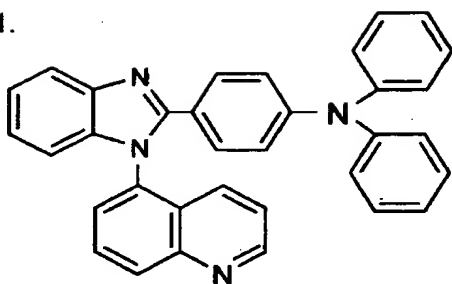
40.



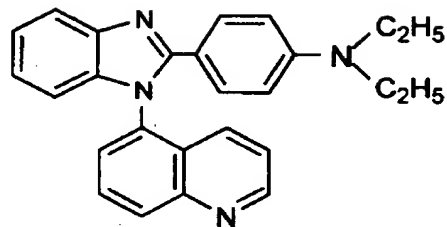
【0078】

【化 28】

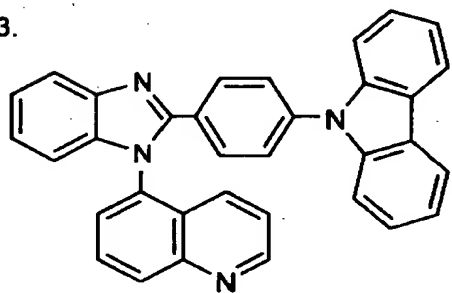
41.



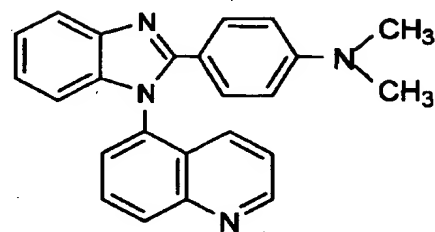
42.



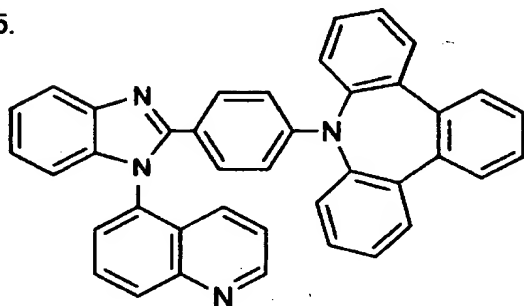
43.



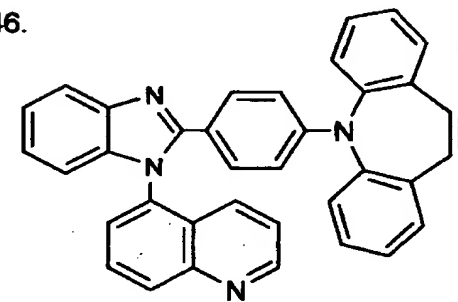
44.



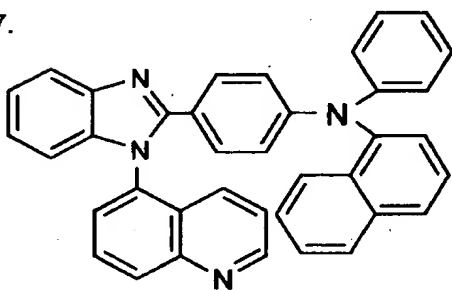
45.



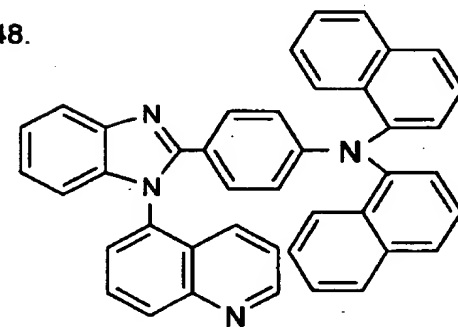
46.



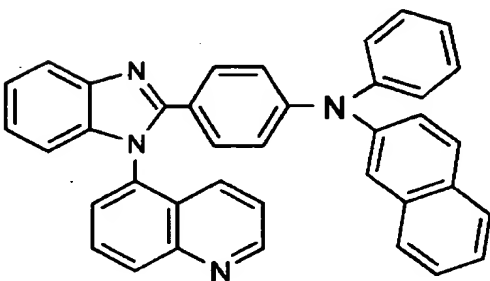
47.



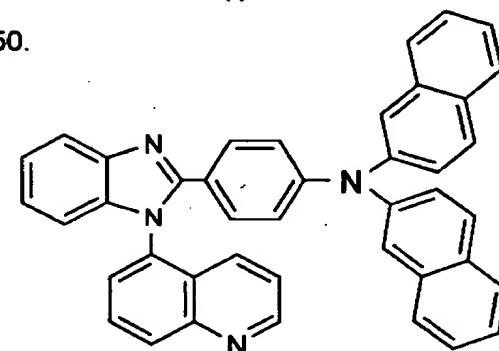
48.



49.



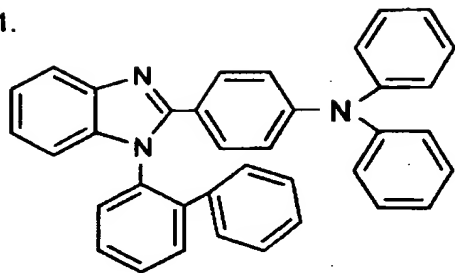
50.



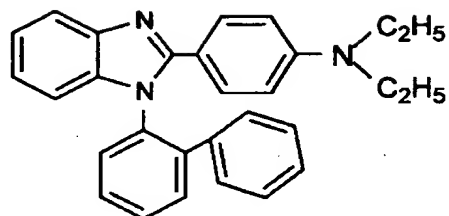
【0079】

【化29】

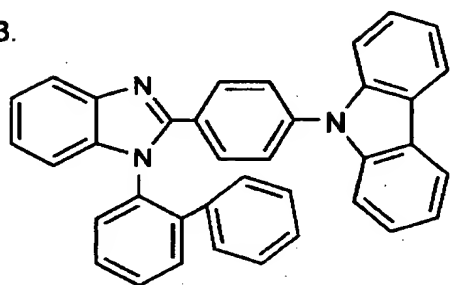
51.



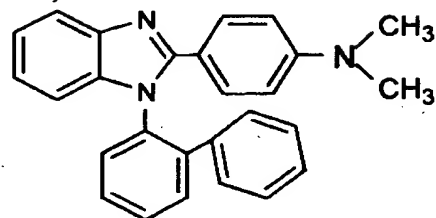
52.



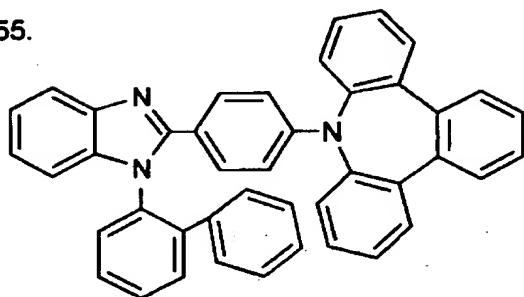
53.



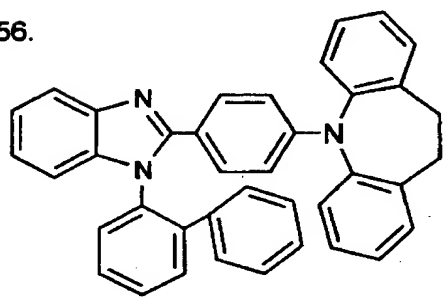
54.



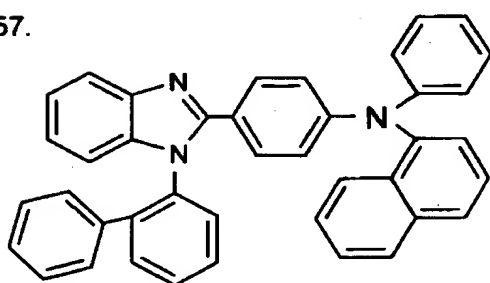
55.



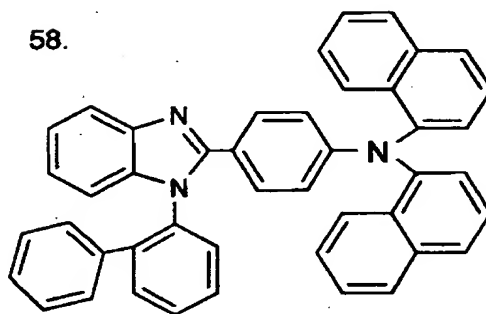
56.



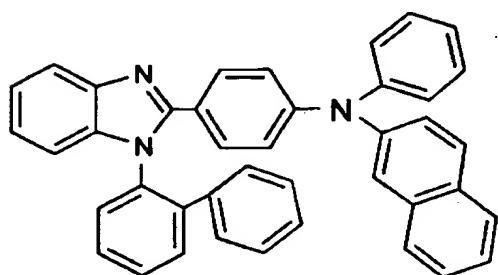
57.



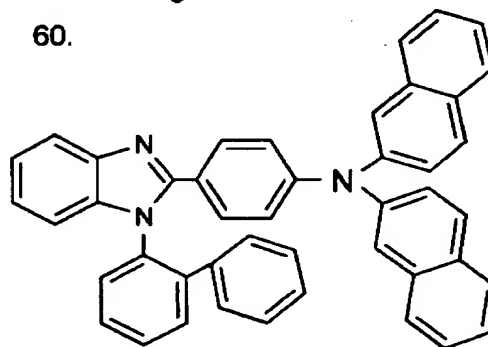
58.



59.



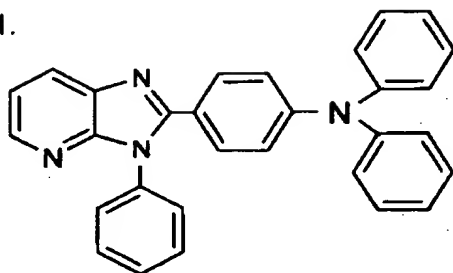
60.



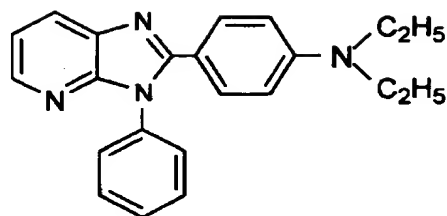
【0080】

【化30】

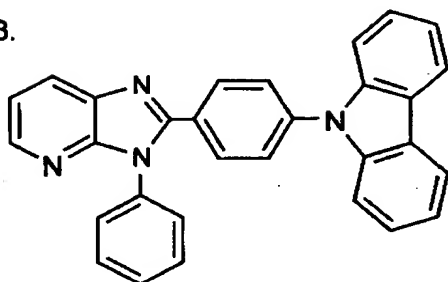
61.



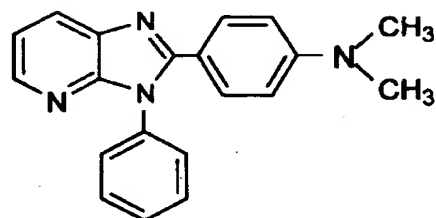
62.



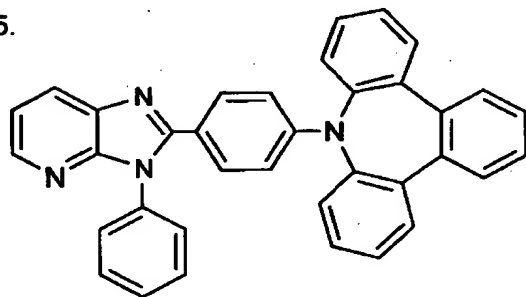
63.



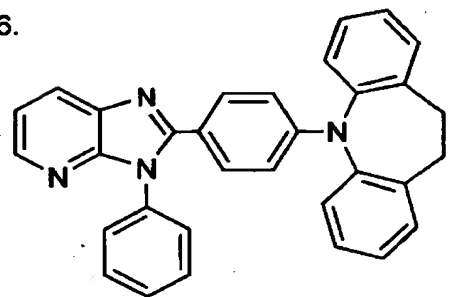
64.



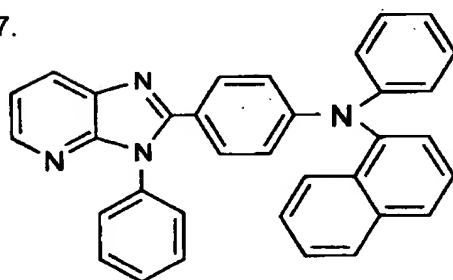
65.



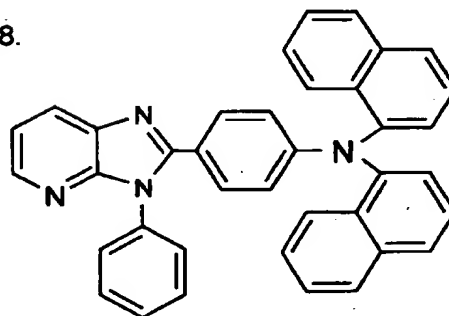
66.



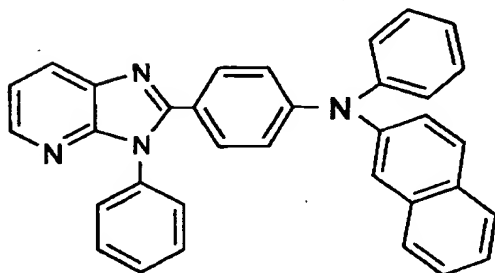
67.



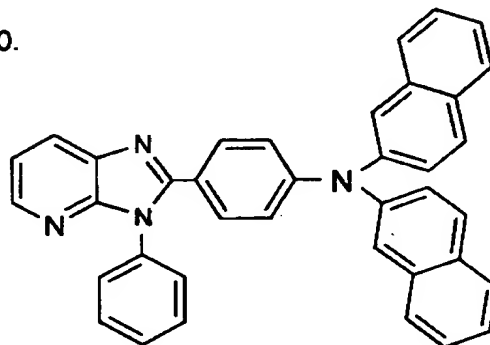
68.



69.



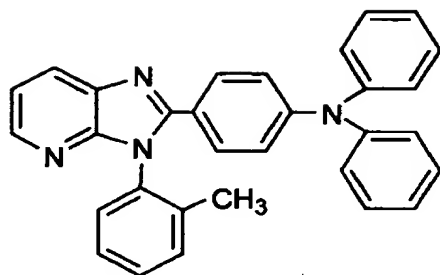
70.



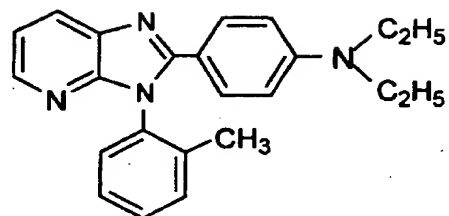
【0081】

【化31】

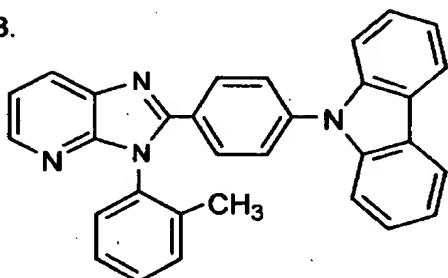
71.



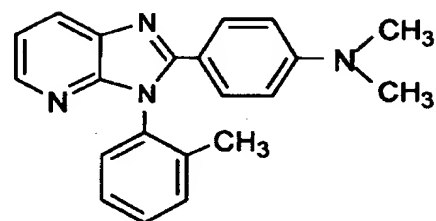
72.



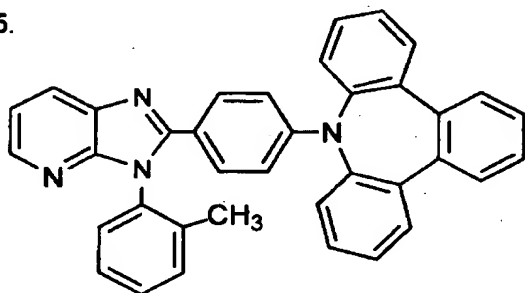
73.



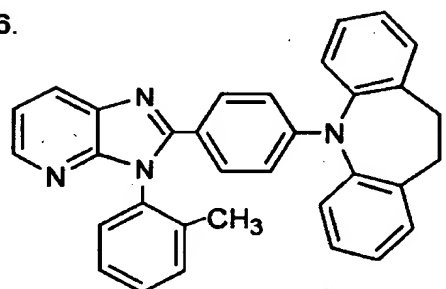
74.



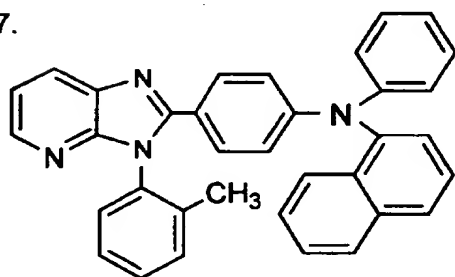
75.



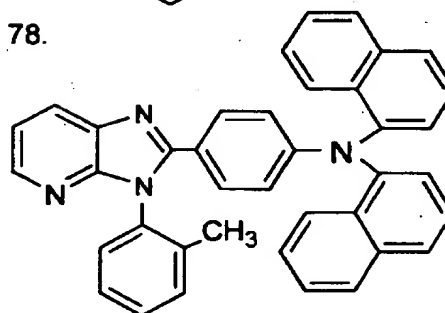
76.



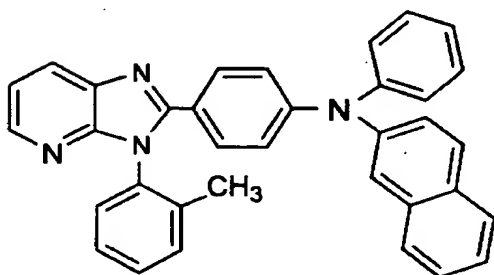
77.



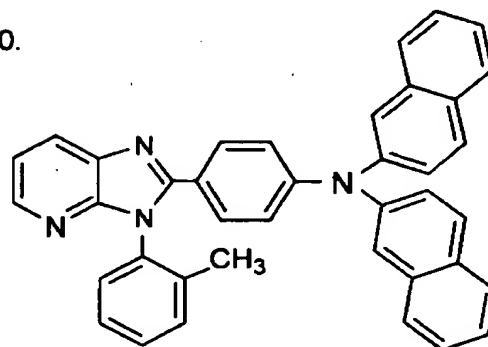
78.



79.



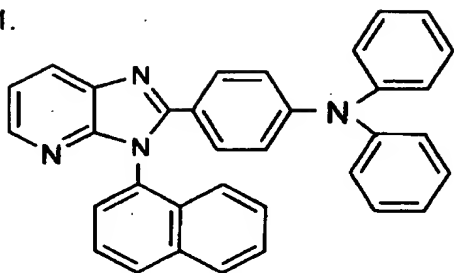
80.



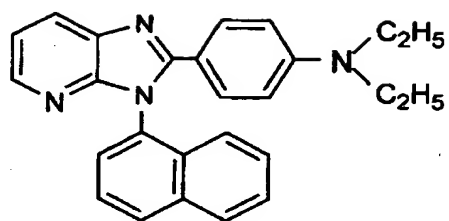
【0082】

【化32】

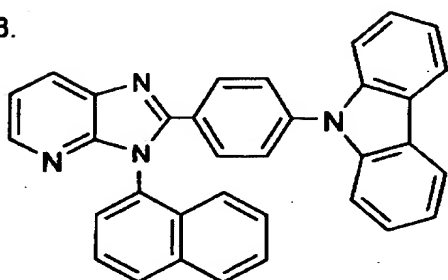
81.



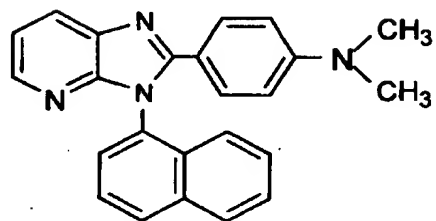
82.



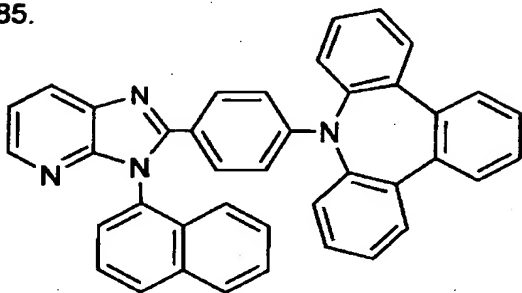
83.



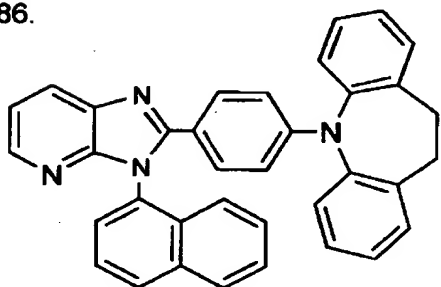
84.



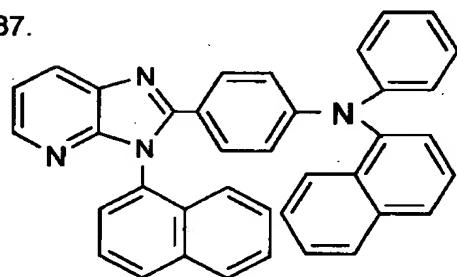
85.



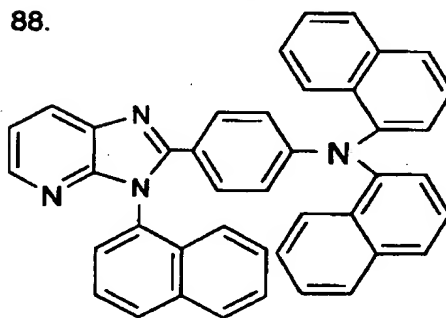
86.



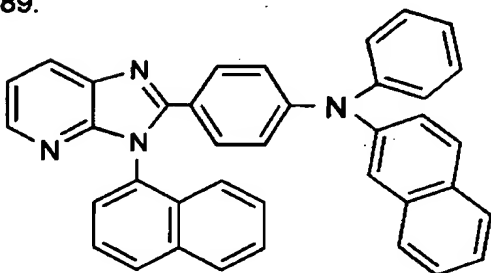
87.



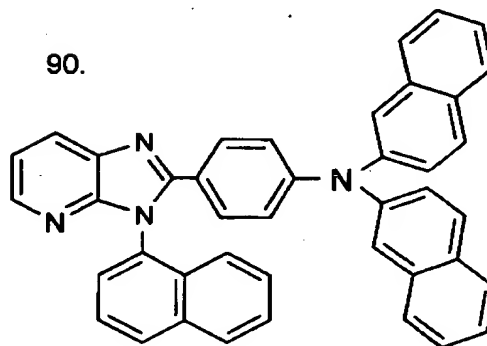
88.



89.



90.

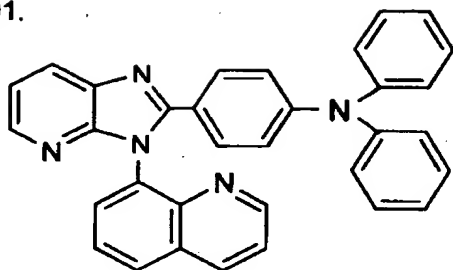


特 2 0 0 0 - 2 5 4 1 7 1

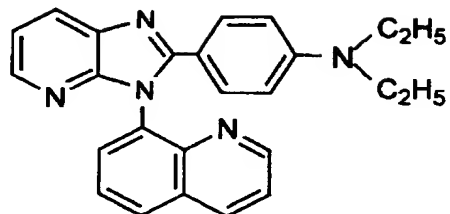
【 0 0 8 3 】

【化 3 3】

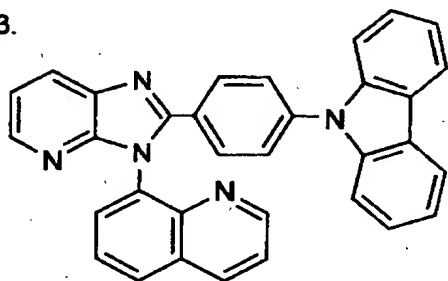
91.



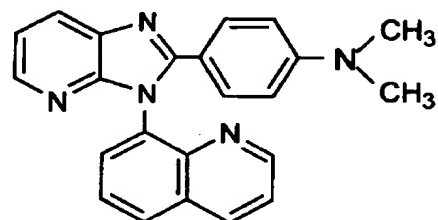
92.



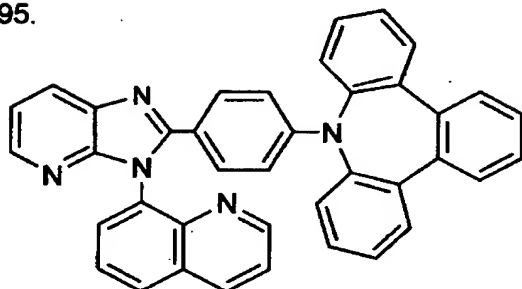
93.



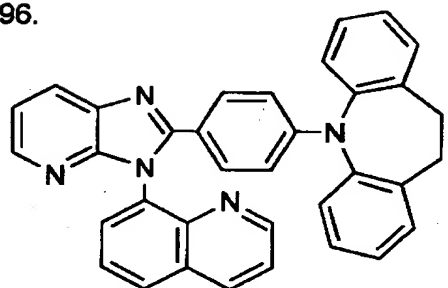
94.



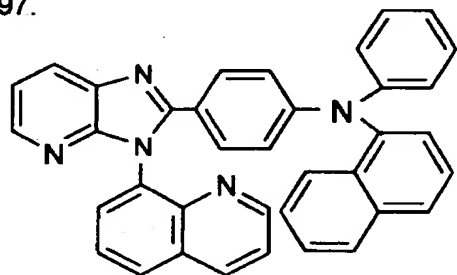
95.



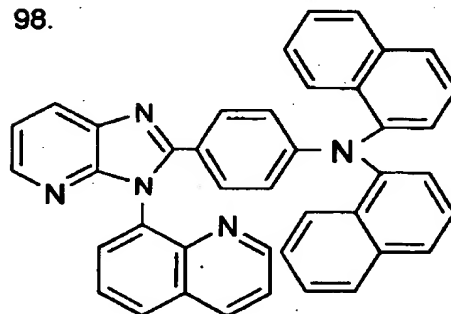
96.



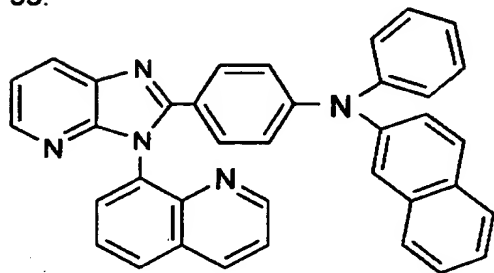
97.



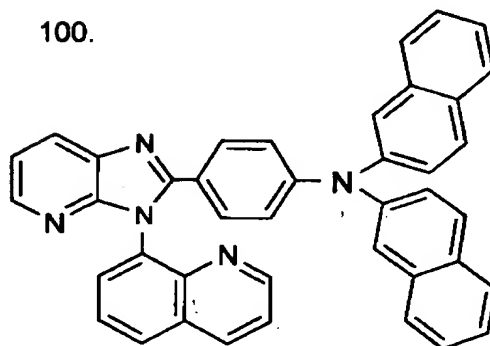
98.



99.



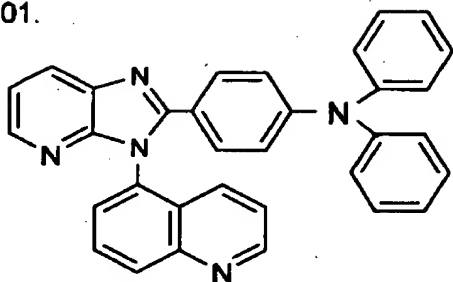
100.



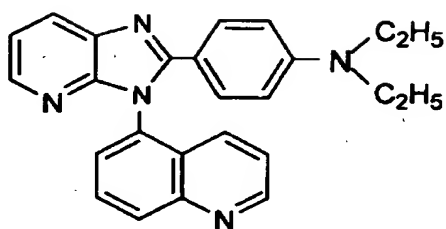
【0084】

【化34】

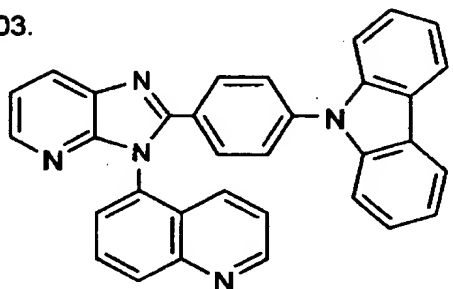
101.



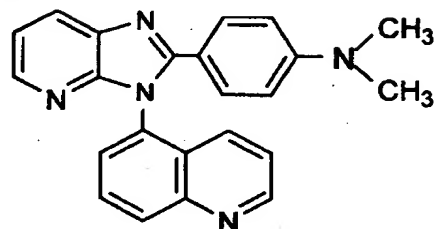
102.



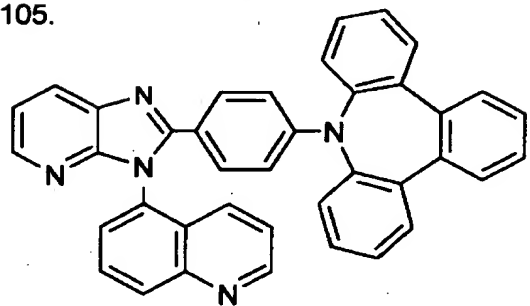
103.



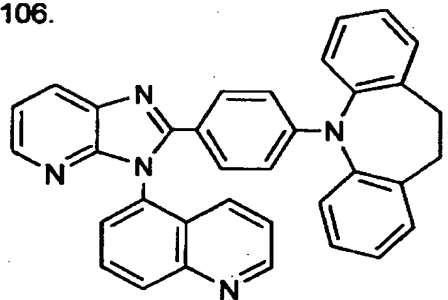
104.



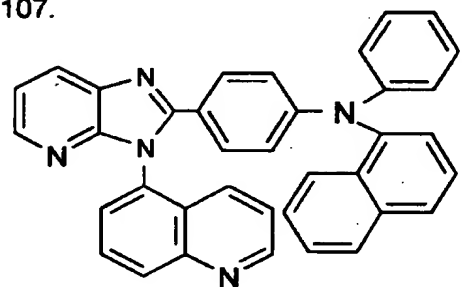
105.



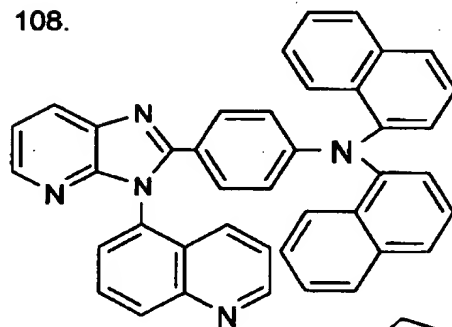
106.



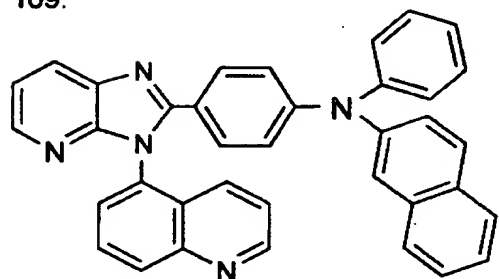
107.



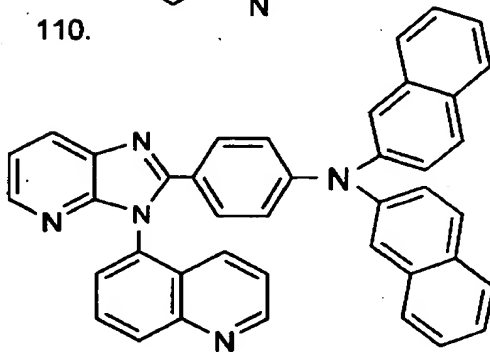
108.



109.



110.

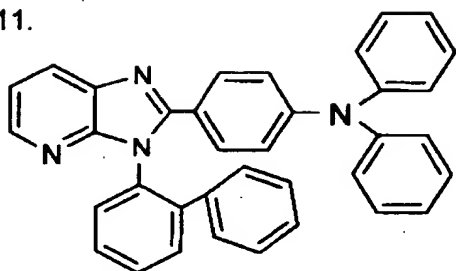


特 2 0 0 0 - 2 5 4 1 7 1

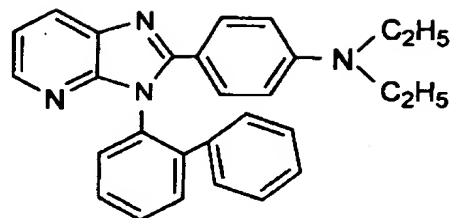
【 0 0 8 5 】

【化 35】

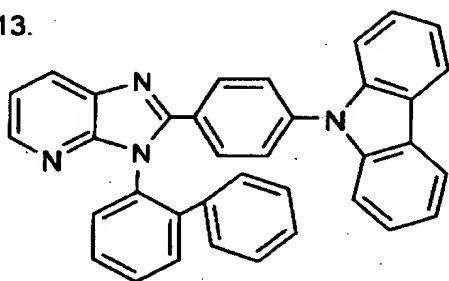
111.



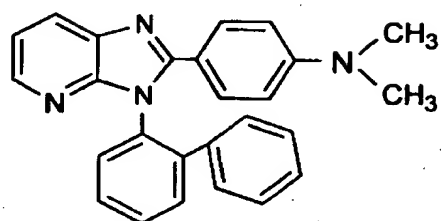
112.



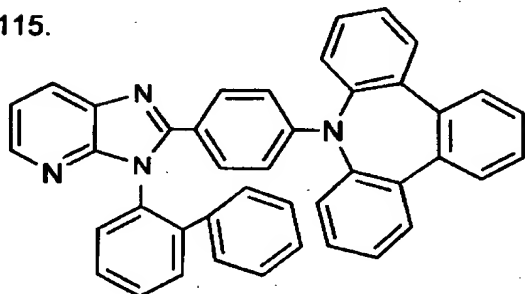
113.



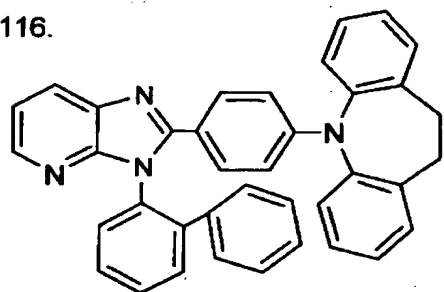
114.



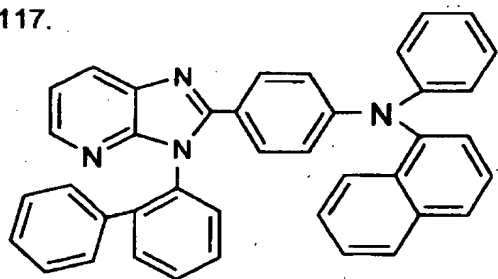
115.



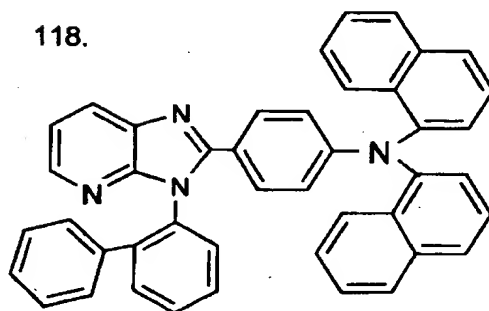
116.



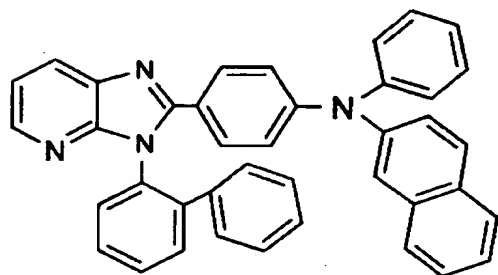
117.



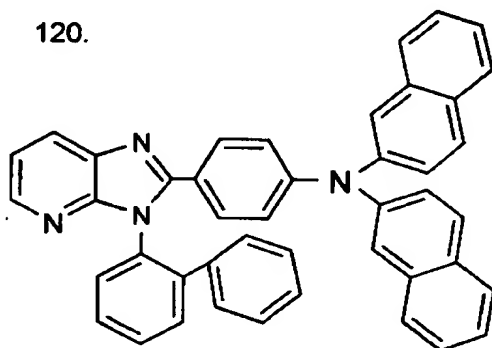
118.



119.

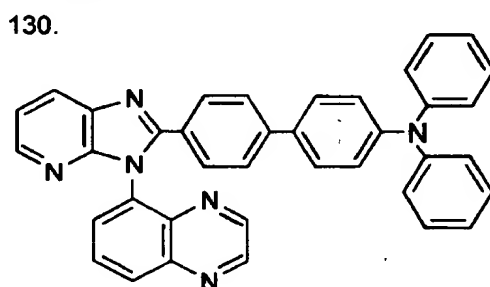
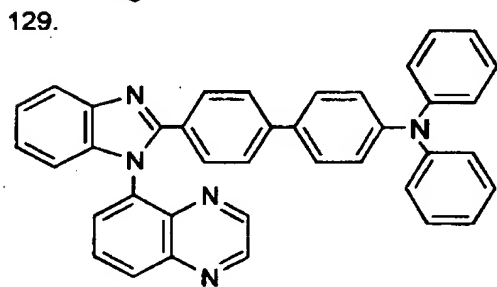
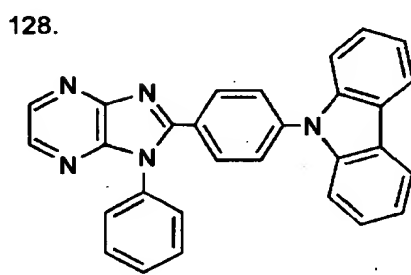
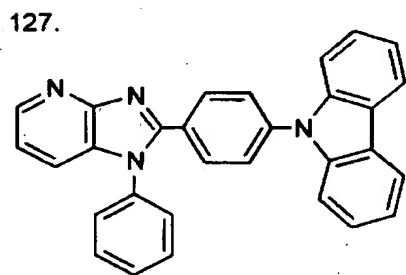
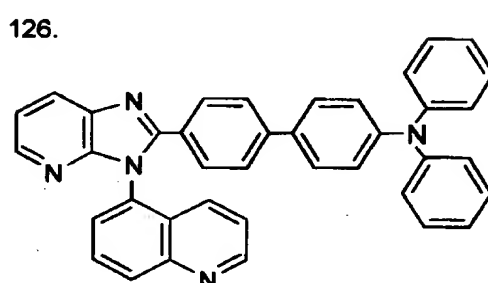
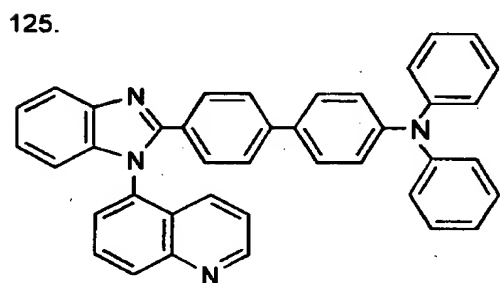
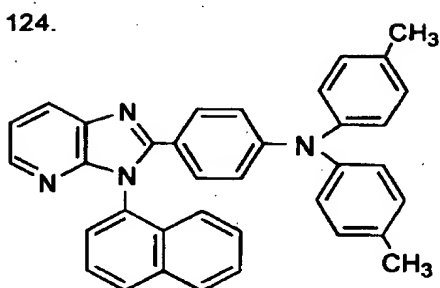
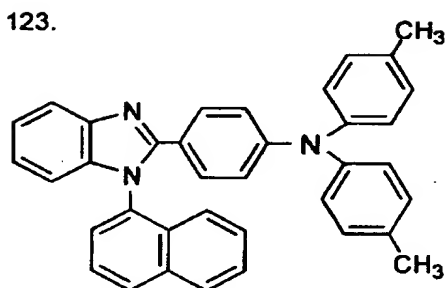
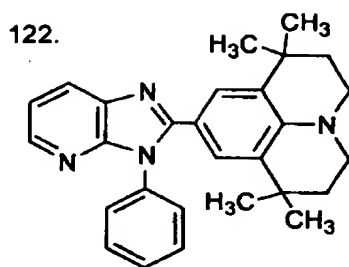
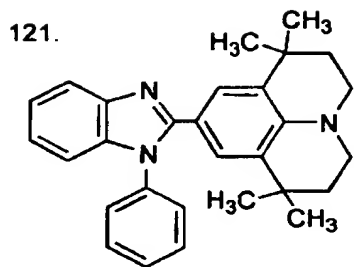


120.



【0086】

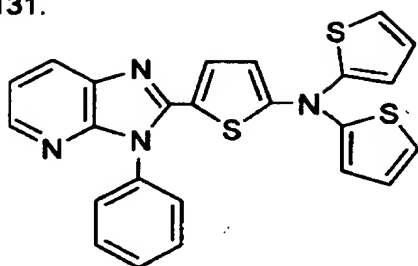
【化36】



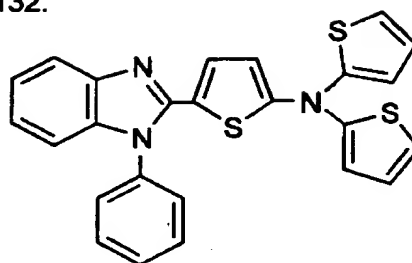
【0087】

【化 37】

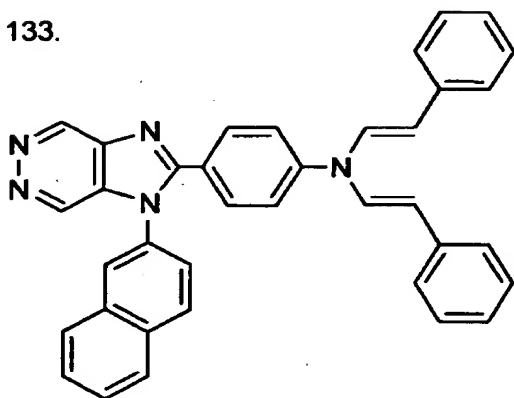
131.



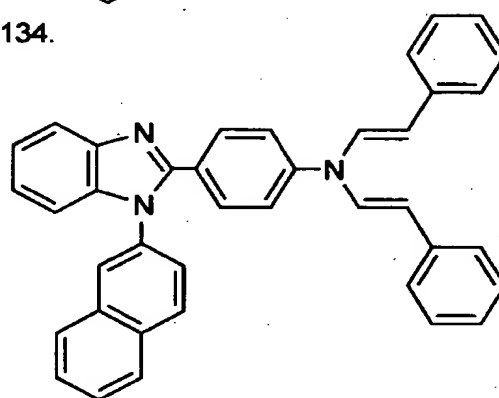
132.



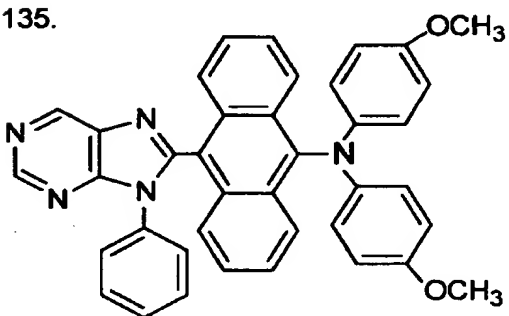
133.



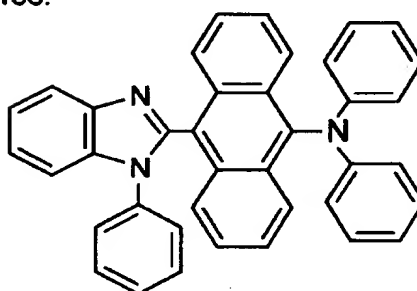
134.



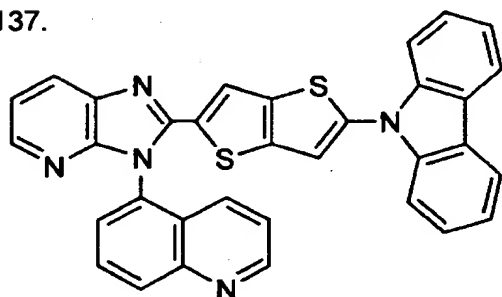
135.



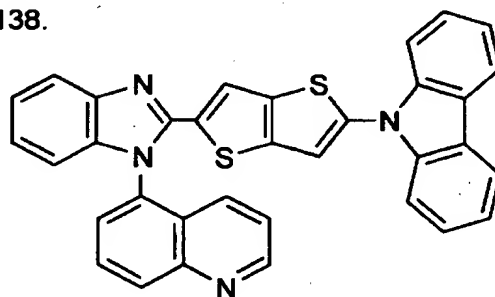
136.



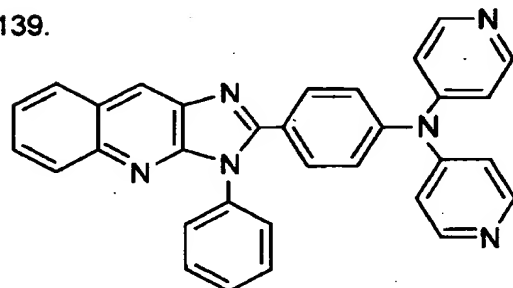
137.



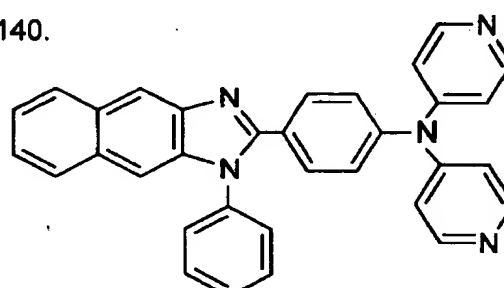
138.



139.



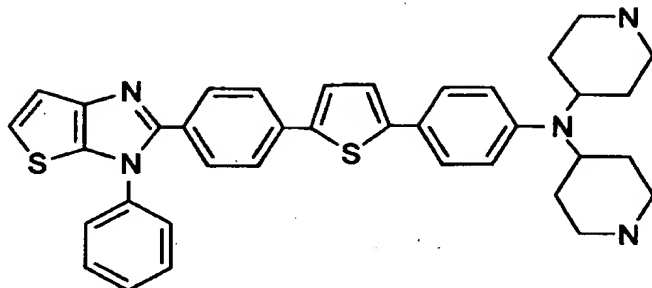
140.



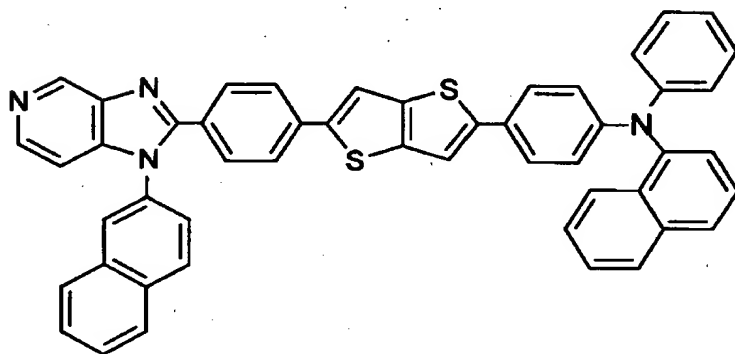
【0088】

【化38】

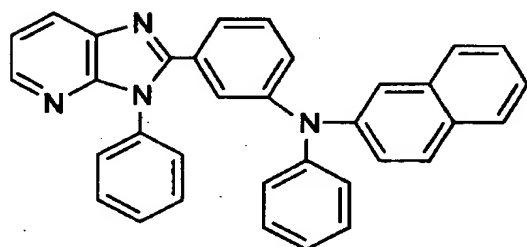
141.



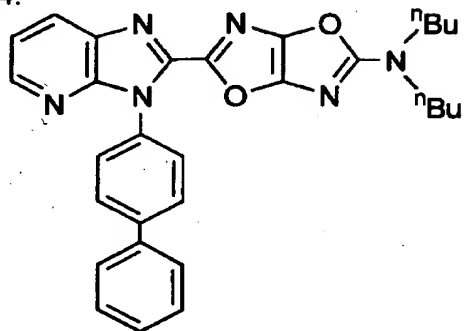
142.



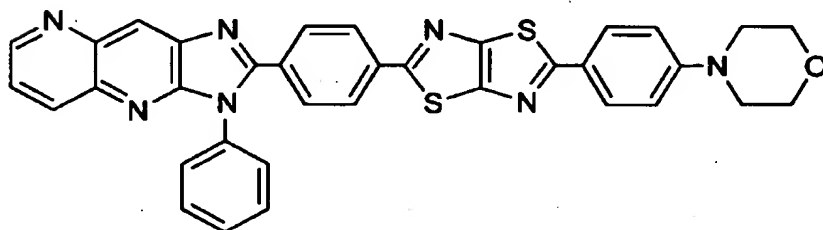
143.



144.



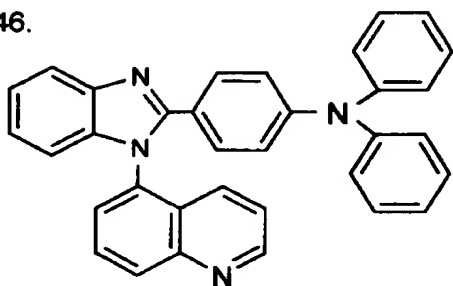
145.



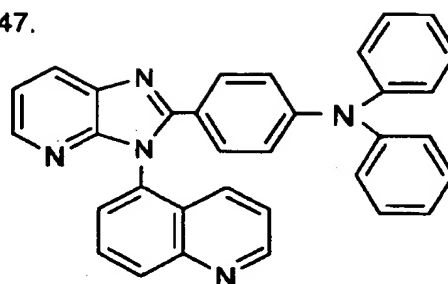
【0089】

【化39】

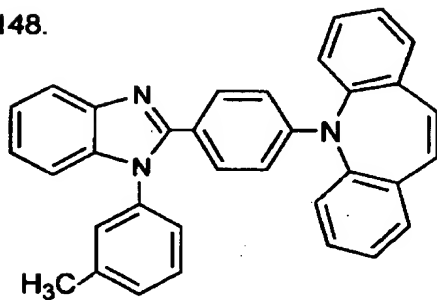
146.



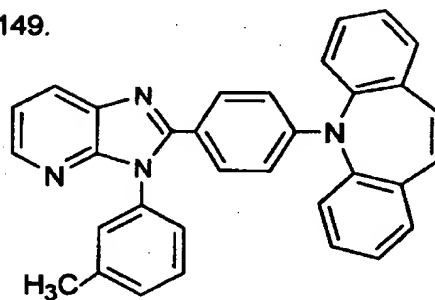
147.



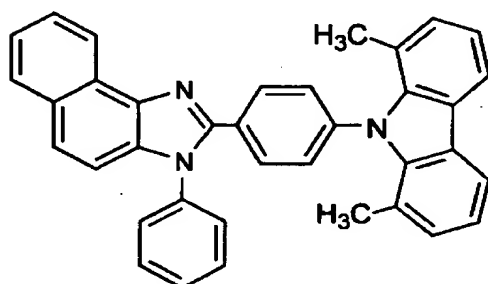
148.



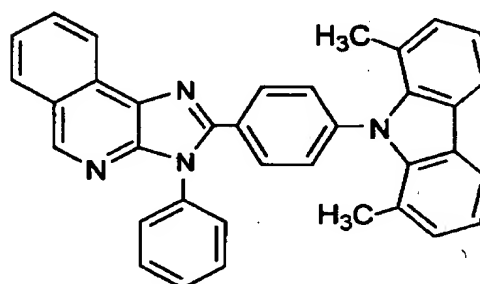
149.



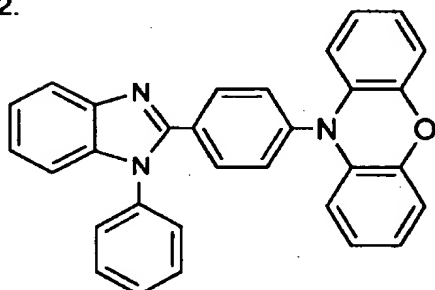
150.



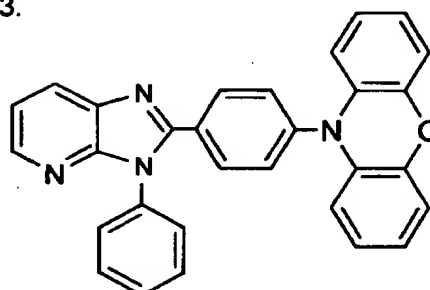
151.



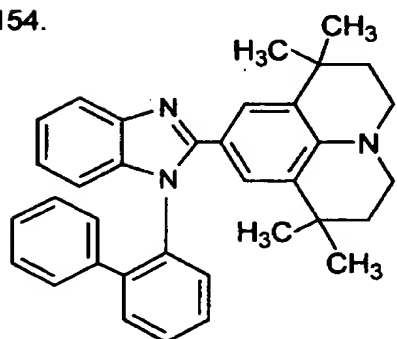
152.



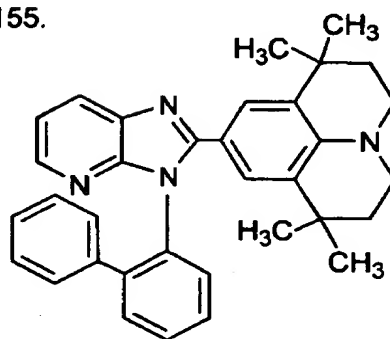
153.



154.



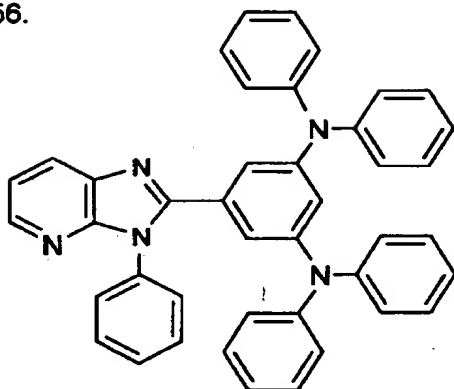
155.



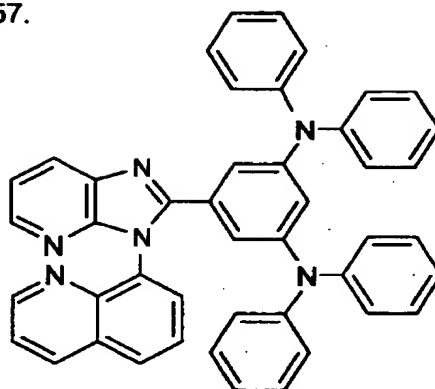
【0090】

【化40】

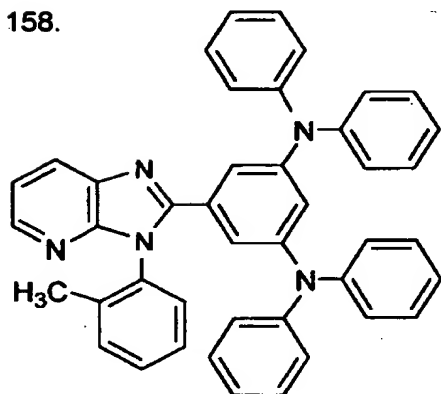
156.



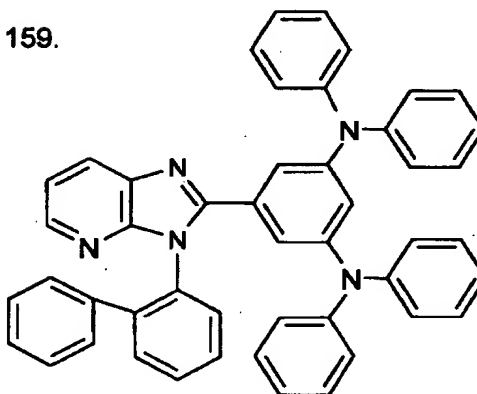
157.



158.



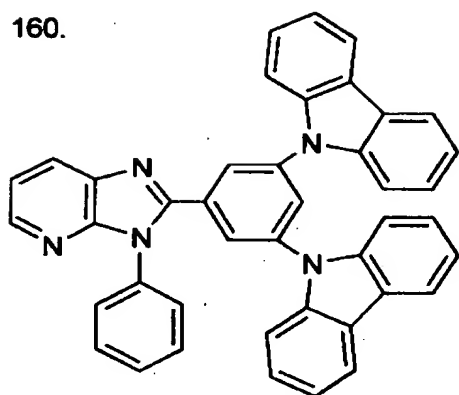
159.



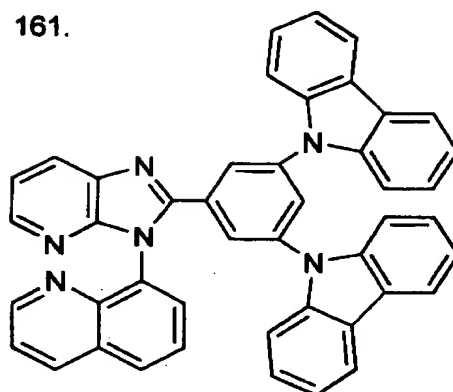
【0091】

【化 4 1】

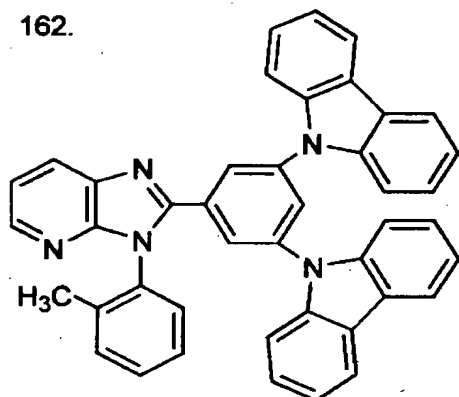
160.



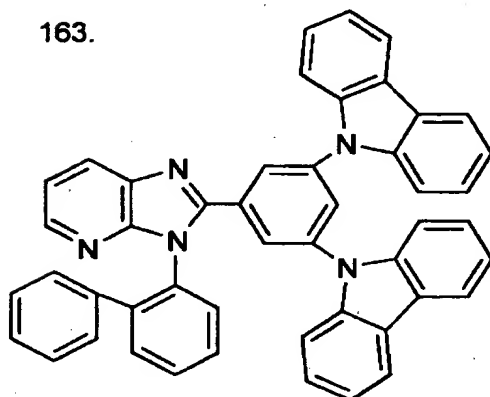
161.



162.



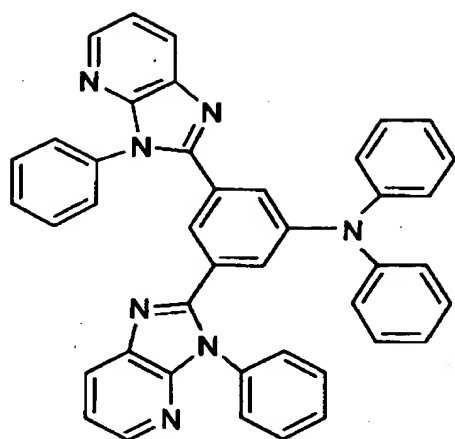
163.



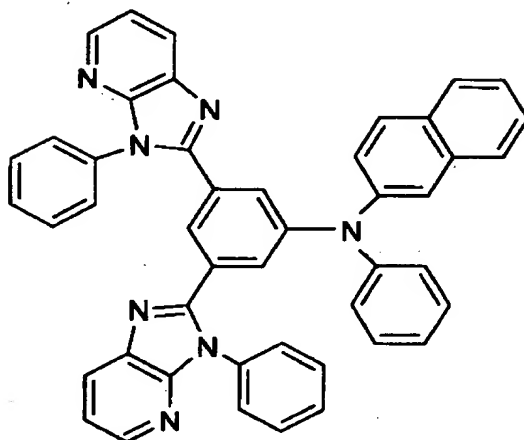
【0092】

【化 4 2】

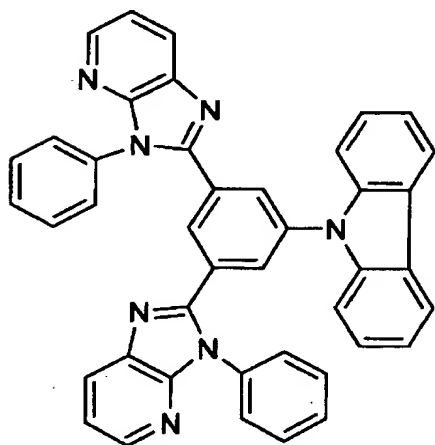
164.



165.



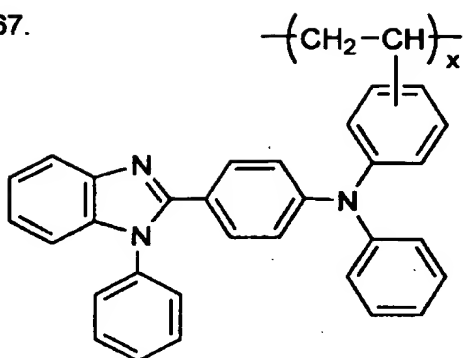
166.



【0093】

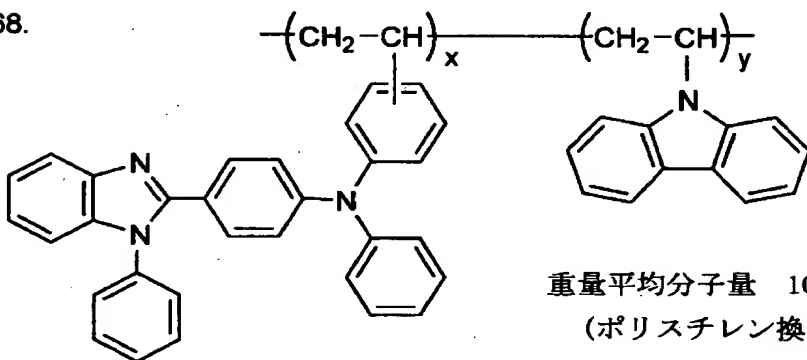
【化 4 3】

167.



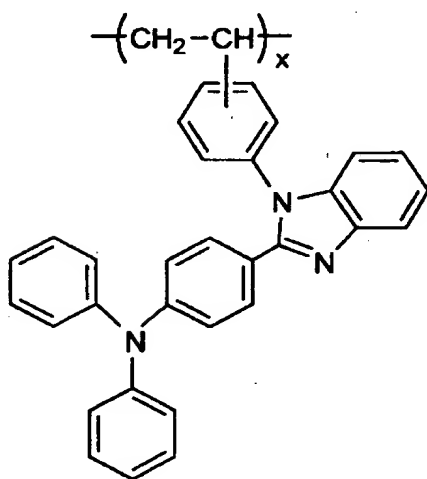
重量平均分子量 18,000
(ポリスチレン換算)

168.



重量平均分子量 100,000
(ポリスチレン換算)
 $x:y=1:50$ (質量比)

169.

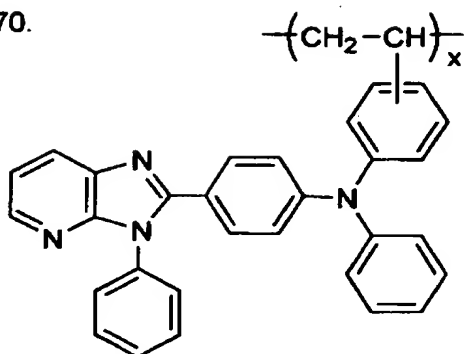


重量平均分子量 18,000
(ポリスチレン換算)

【0094】

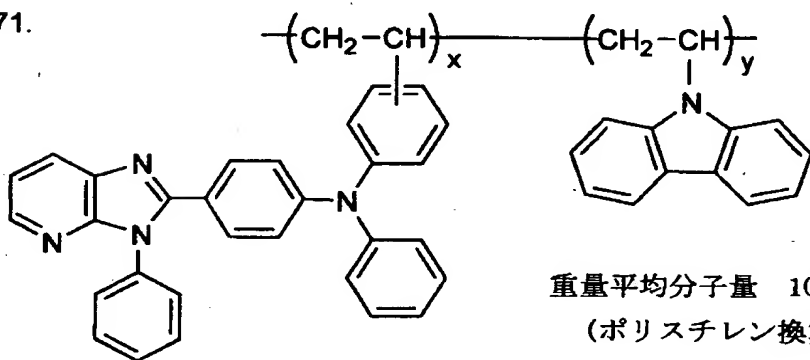
【化 4 4】

170.



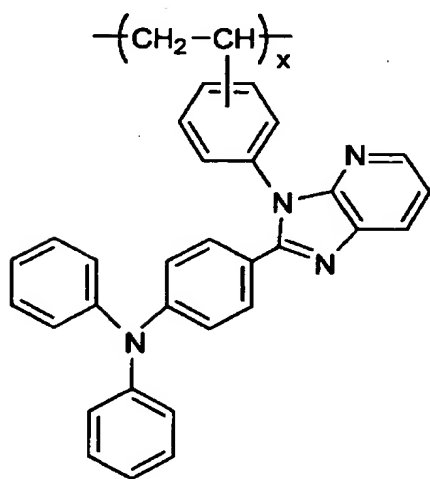
重量平均分子量 18,000
(ポリスチレン換算)

171.



重量平均分子量 100,000
(ポリスチレン換算)
x:y=1:50 (質量比)

172.

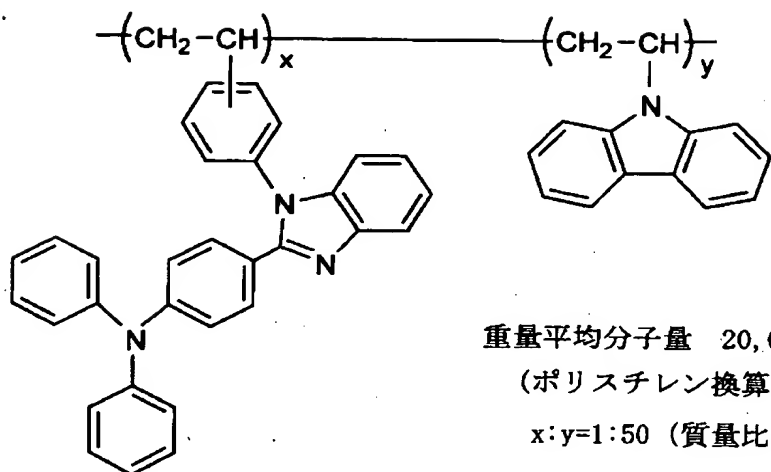


重量平均分子量 18,000
(ポリスチレン換算)

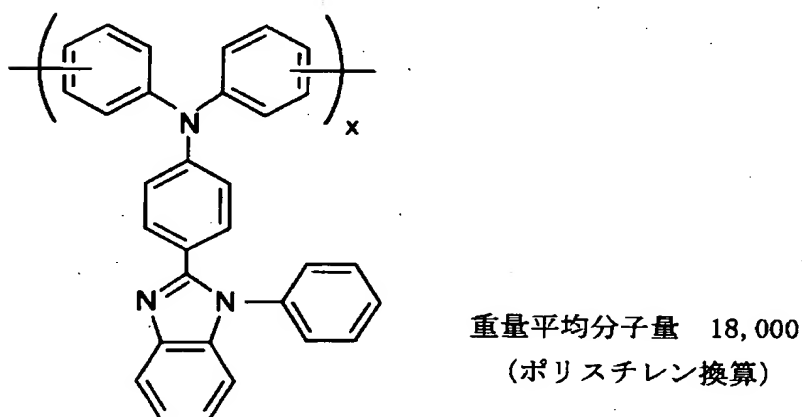
【0095】

【化 4 5】

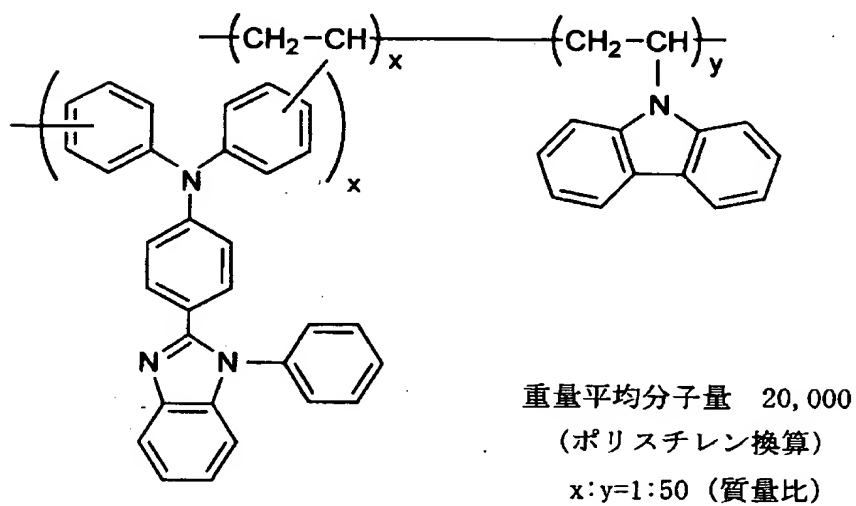
173.



174.



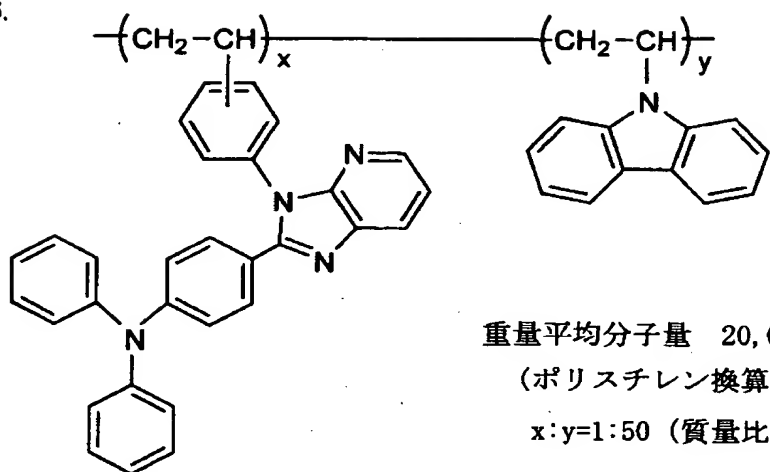
175.



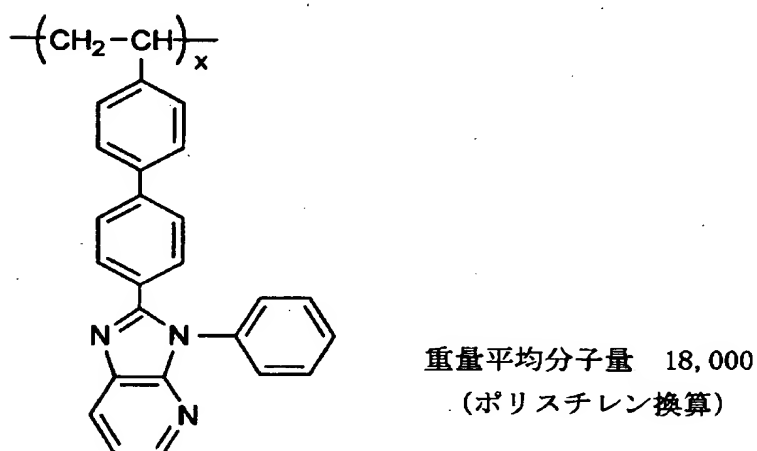
【0096】

【化 4 6】

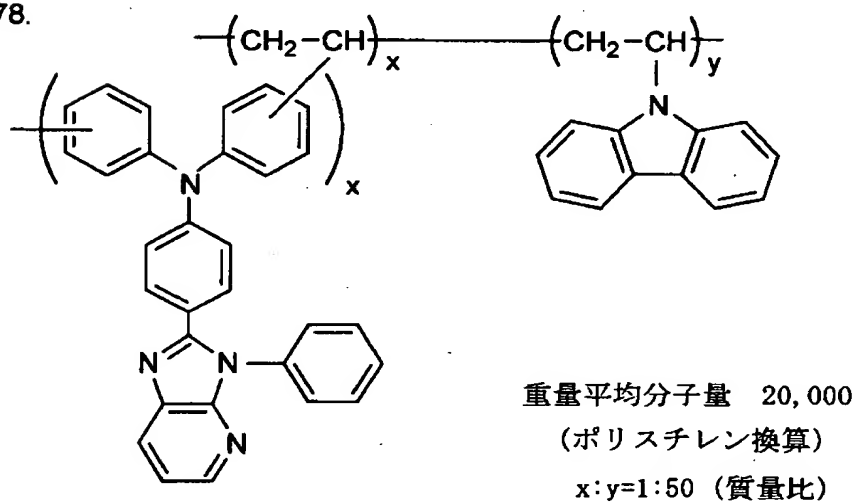
176.



177.

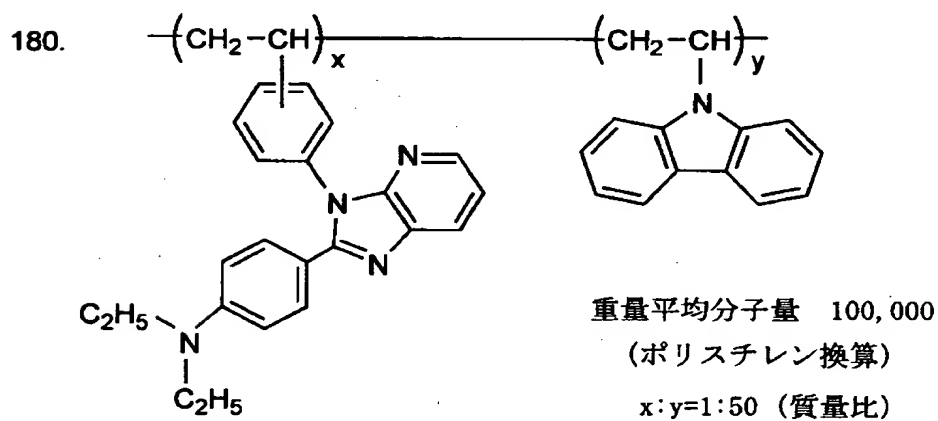
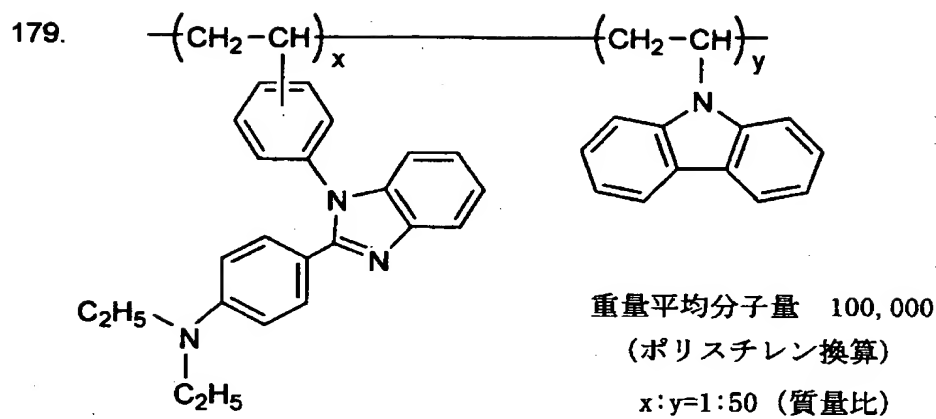


178.



【0097】

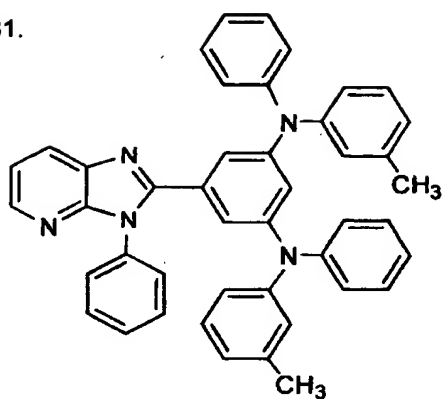
【化 4 7】



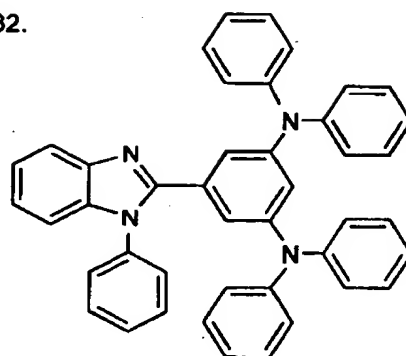
【0098】

【化 4 8】

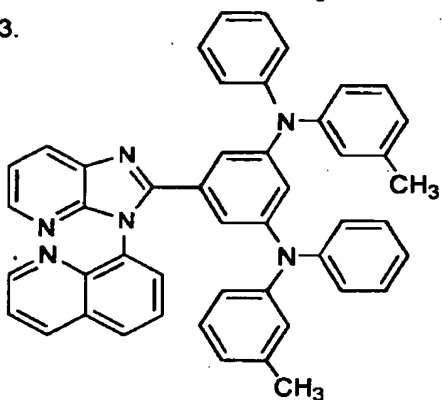
181.



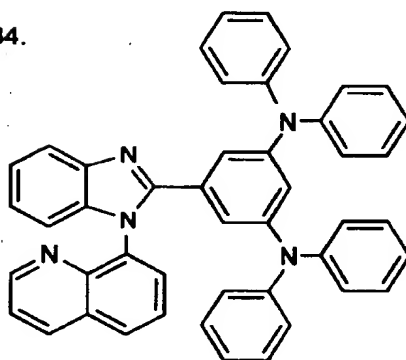
182.



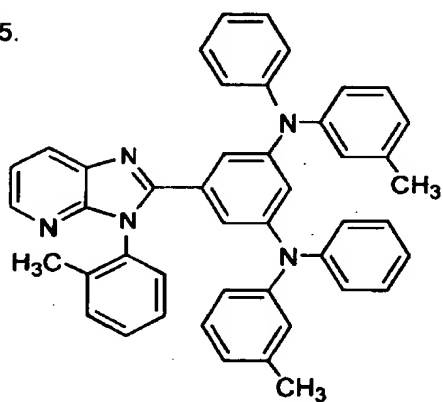
183.



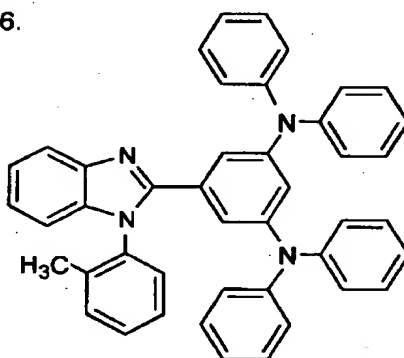
184.



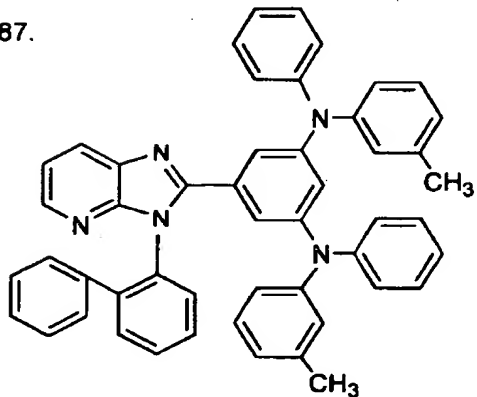
185.



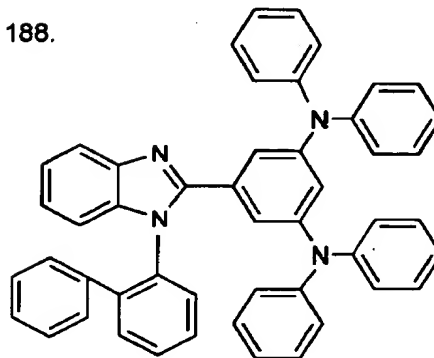
186.



187.

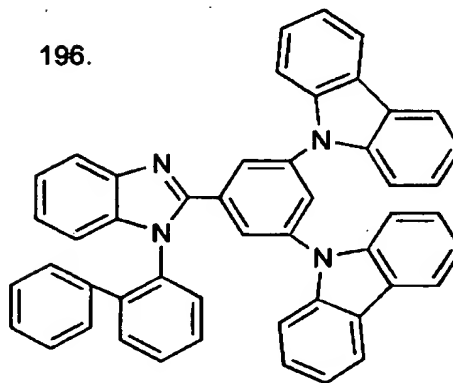
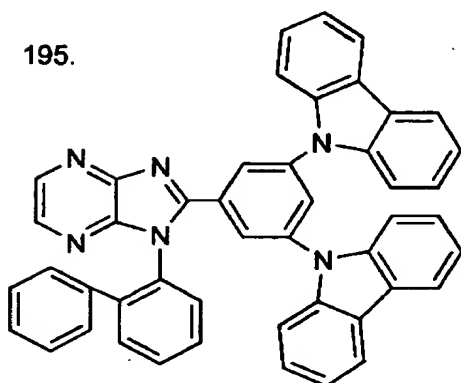
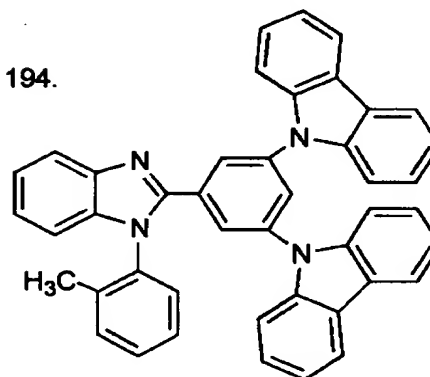
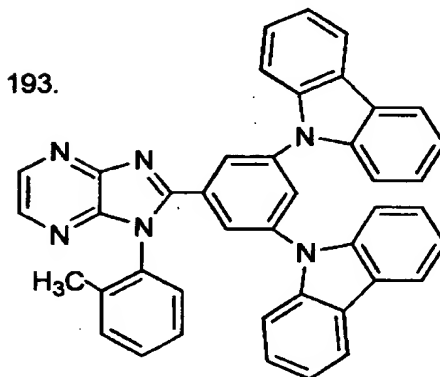
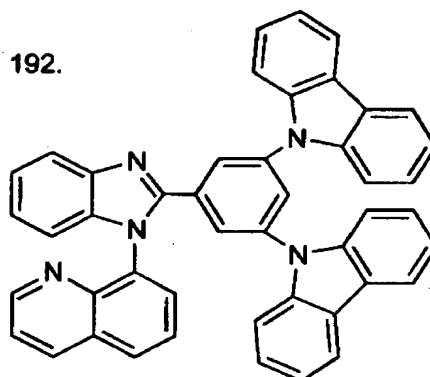
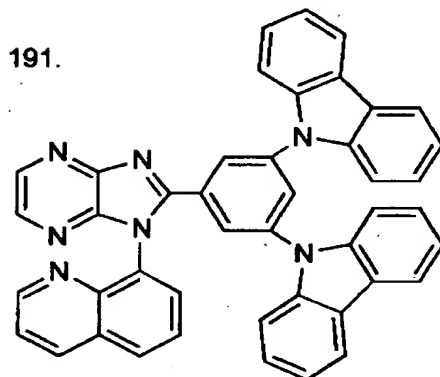
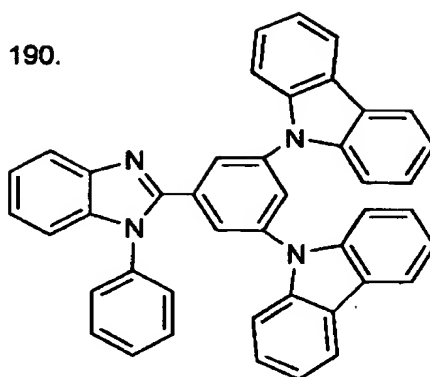
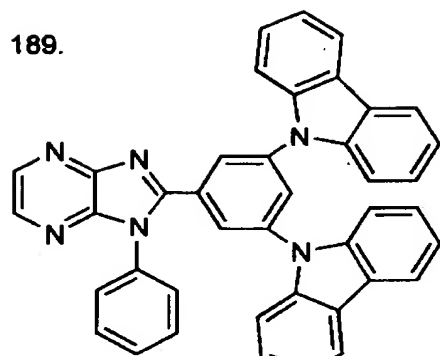


188.



【0099】

【化49】

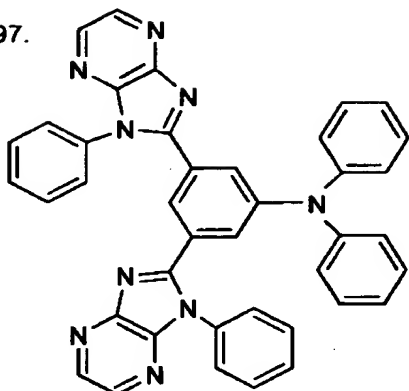


特 2 0 0 0 - 2 5 4 1 7 1

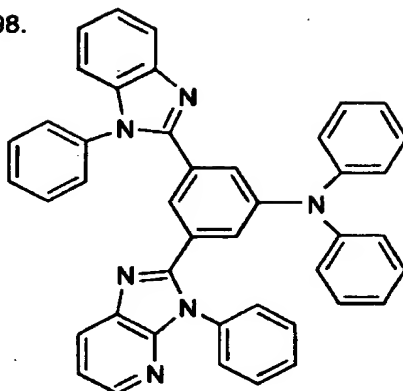
【 0 1 0 0 】

【化 50】

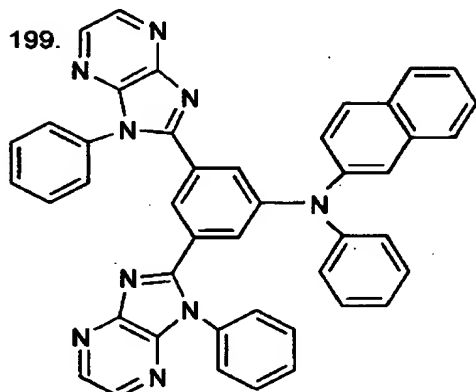
197.



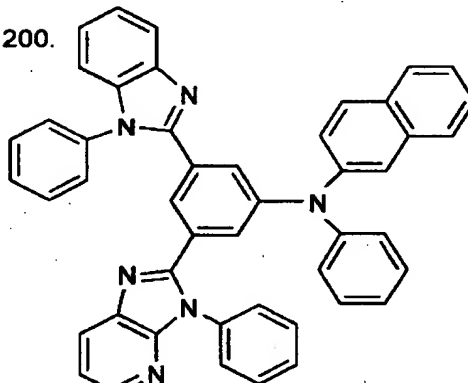
198.



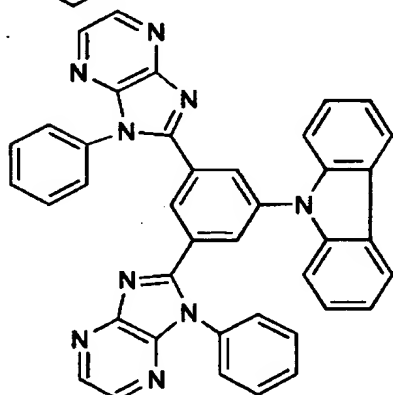
199.



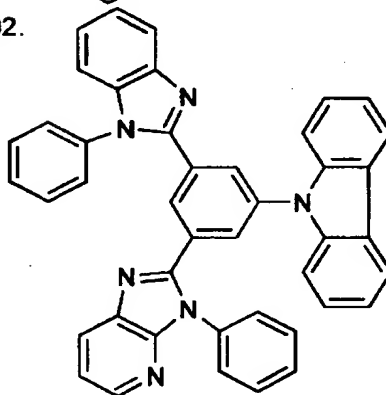
200.



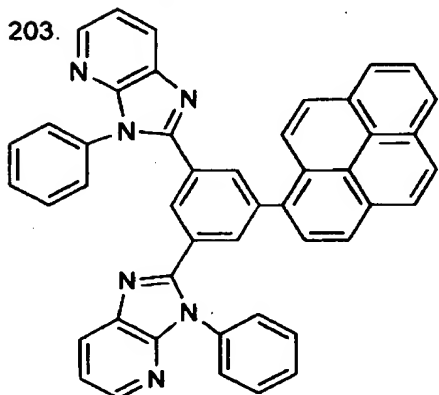
201.



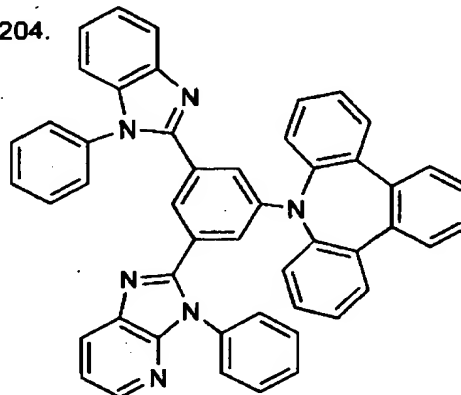
202.



203.



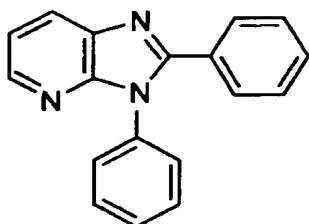
204.



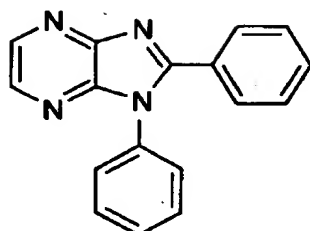
【0101】

【化51】

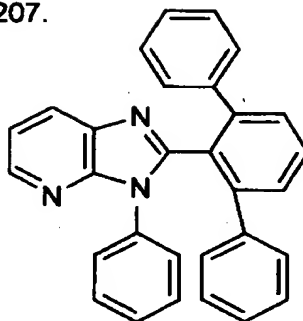
205.



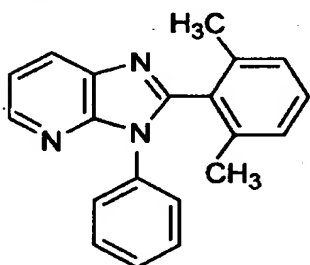
206.



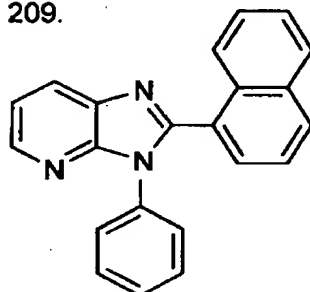
207.



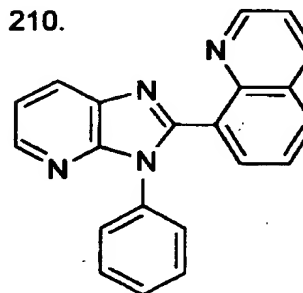
208.



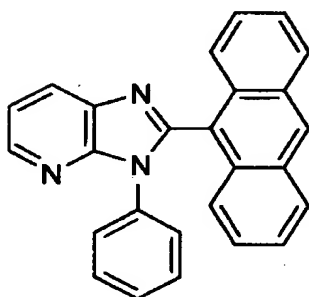
209.



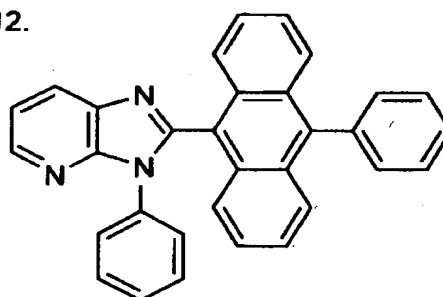
210.



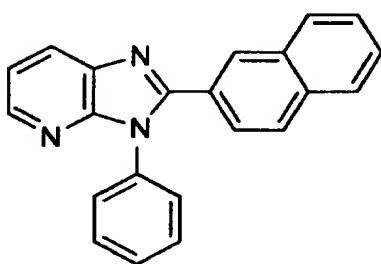
211.



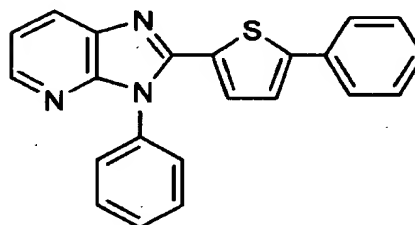
212.



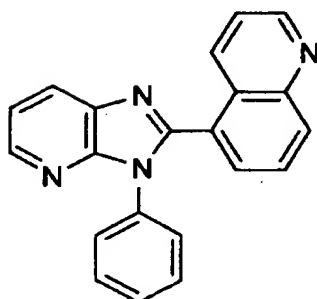
213.



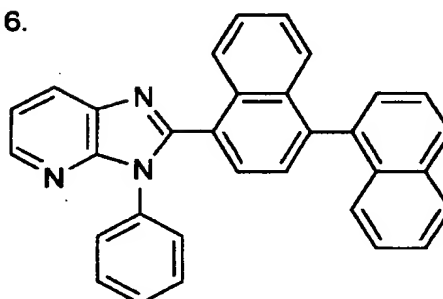
214.



215.



216.

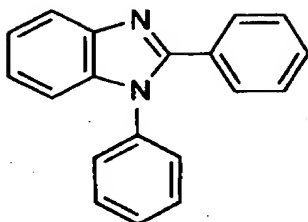


特 2 0 0 0 - 2 5 4 1 7 1

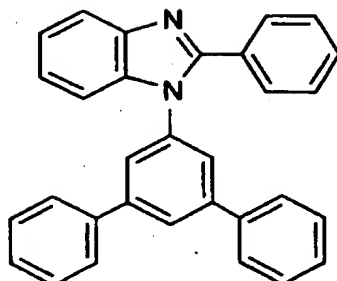
【 0 1 0 2 】

【化 5 2】

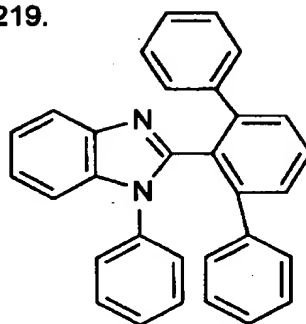
217.



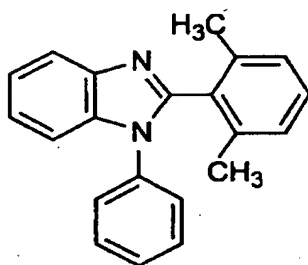
218.



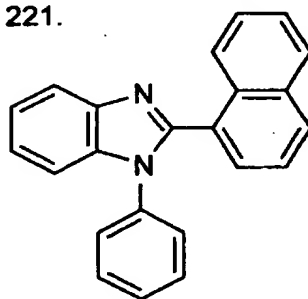
219.



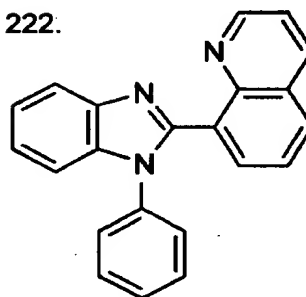
220.



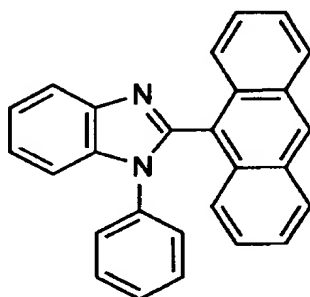
221.



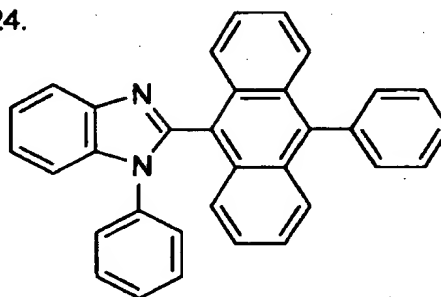
222.



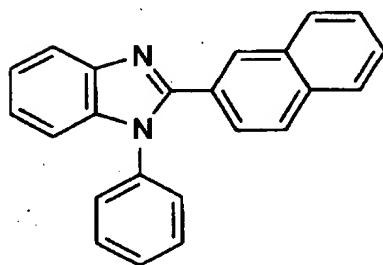
223.



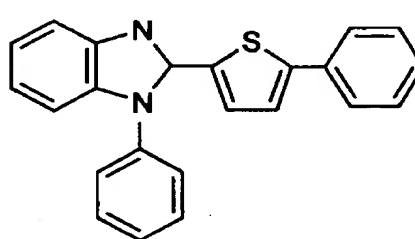
224.



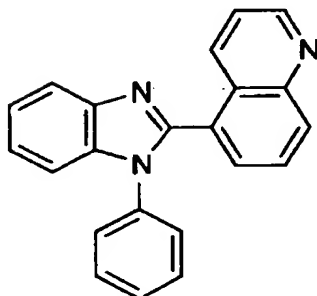
225.



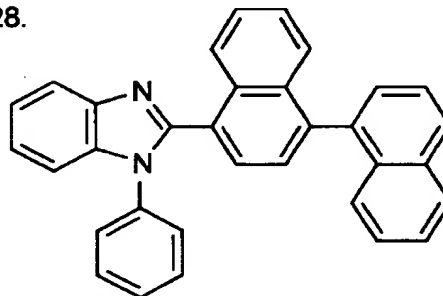
226.



227.



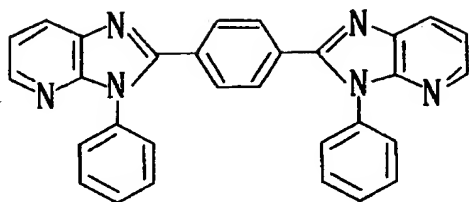
228.



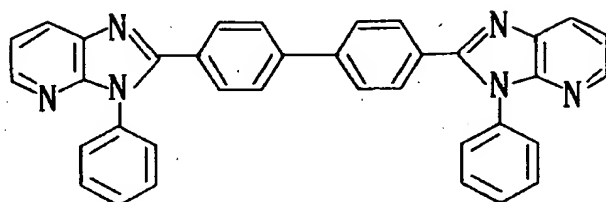
【0103】

【化53】

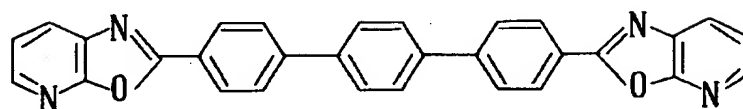
229.



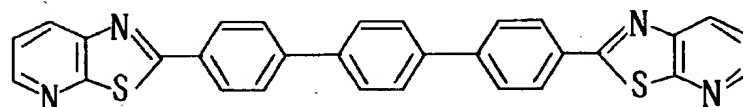
230.



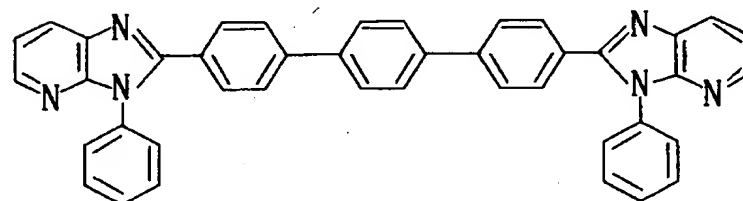
231.



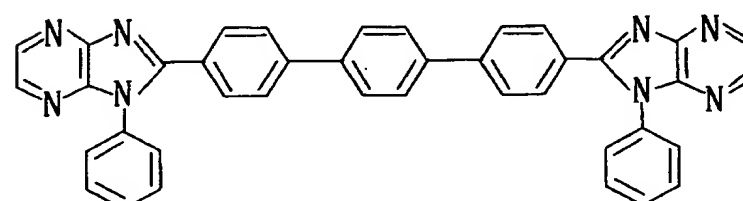
232.



233.



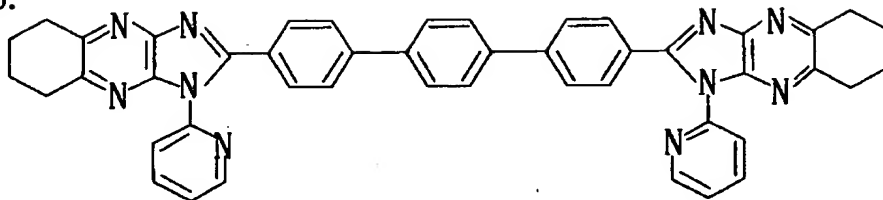
234.



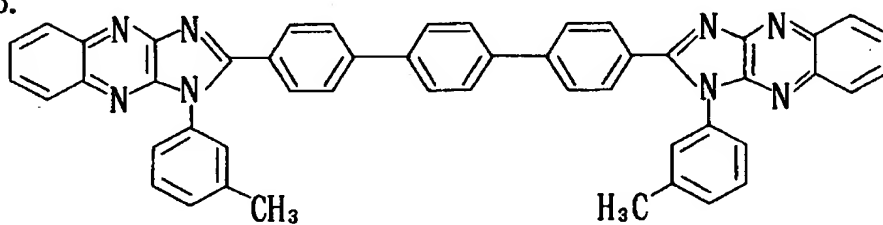
【0104】

【化54】

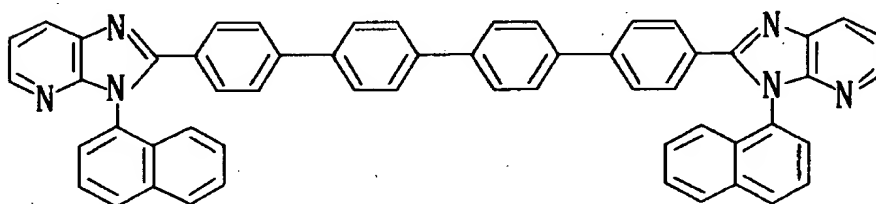
235.



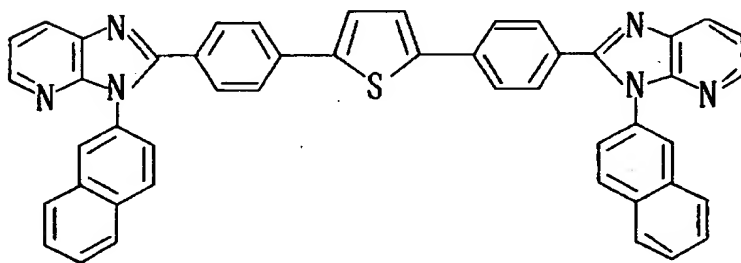
236.



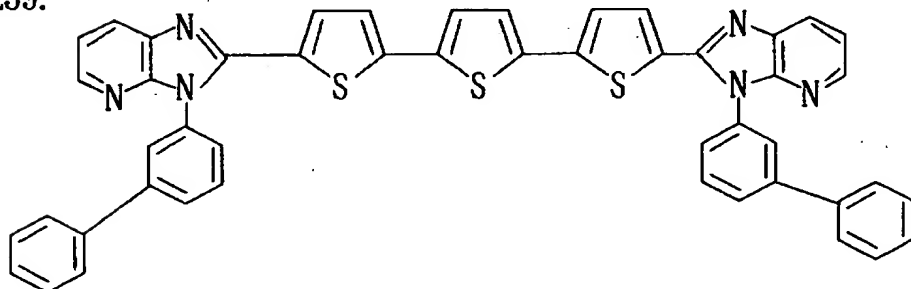
237.



238.



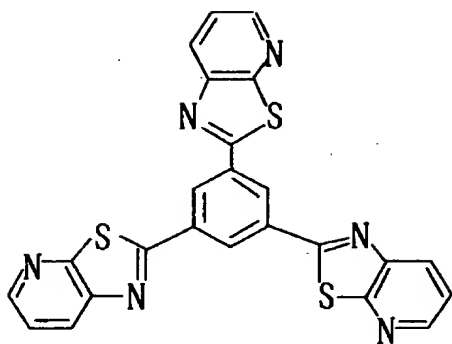
239.



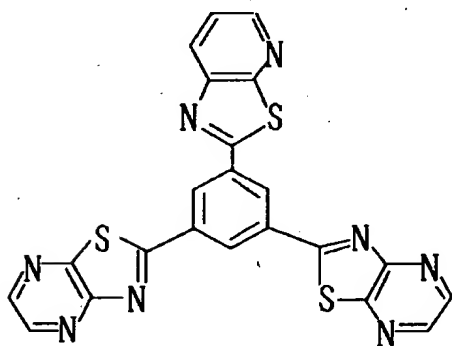
【0105】

【化55】

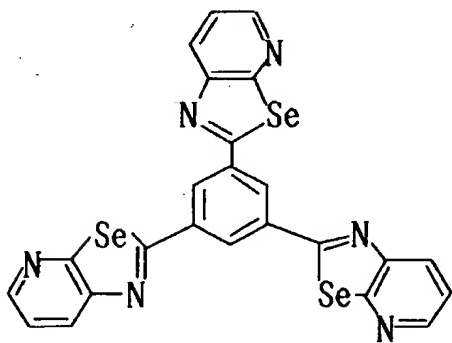
240.



241.



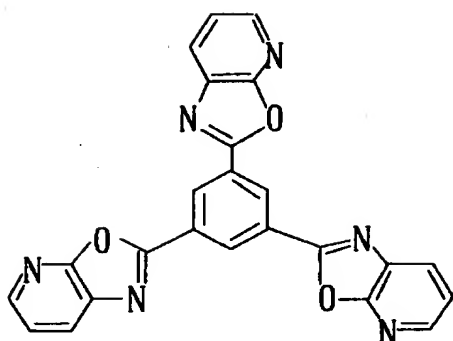
242.



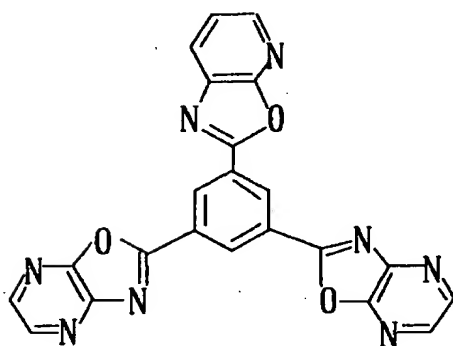
【0106】

【化 56】

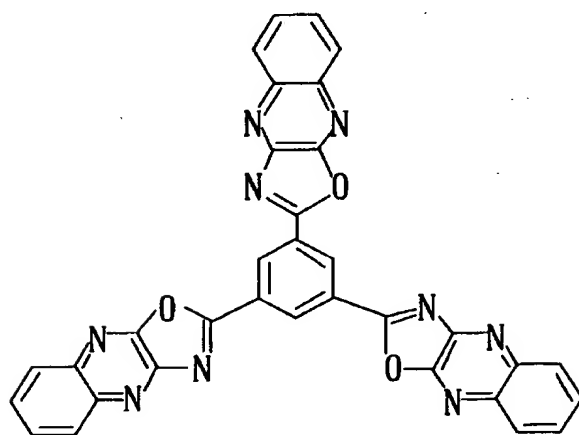
243.



244.



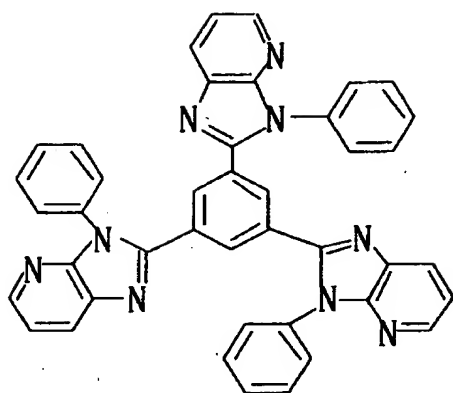
245.



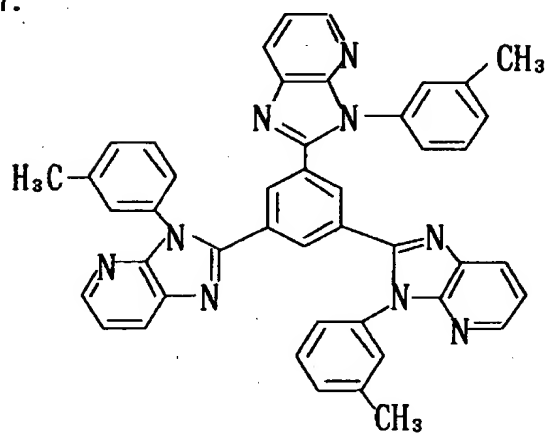
【0107】

【化 57】

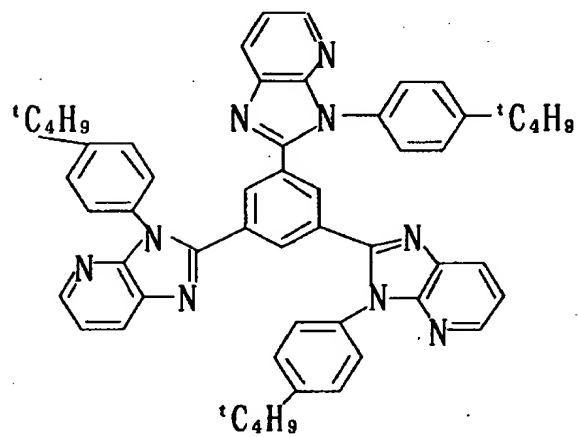
246.



247.



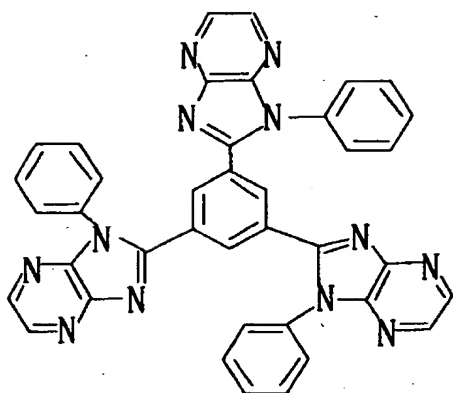
248.



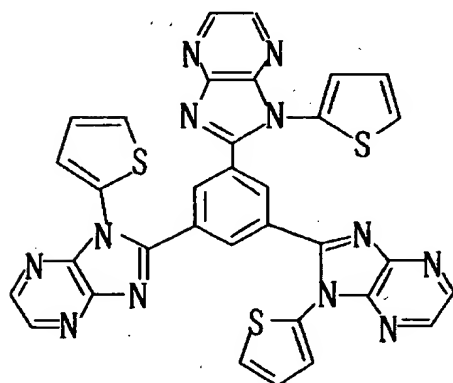
【0108】

【化 5 8】

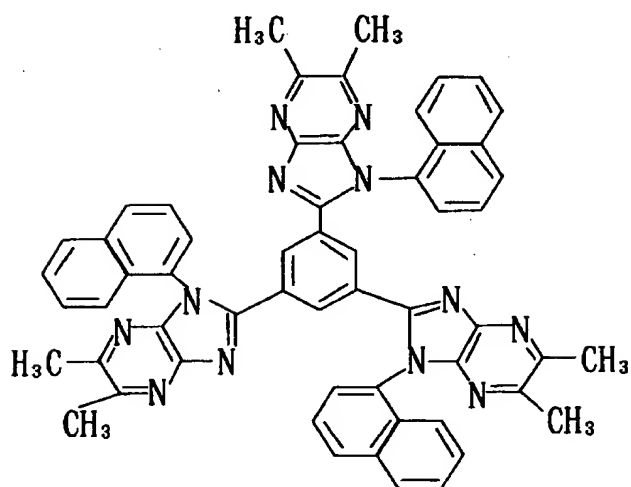
249.



250.



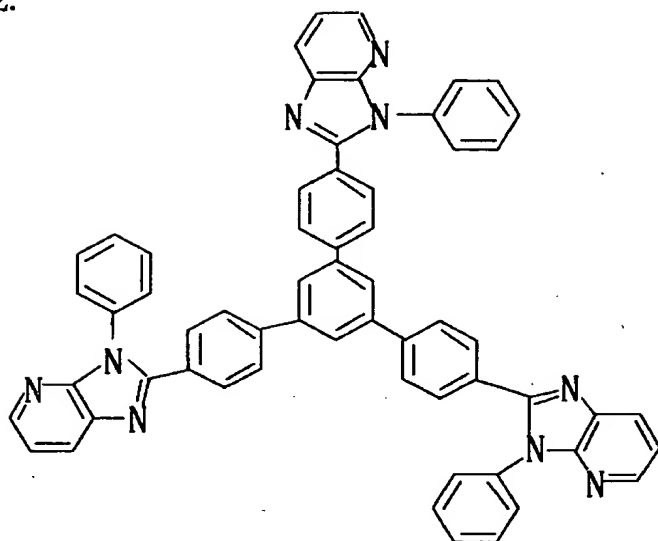
251.



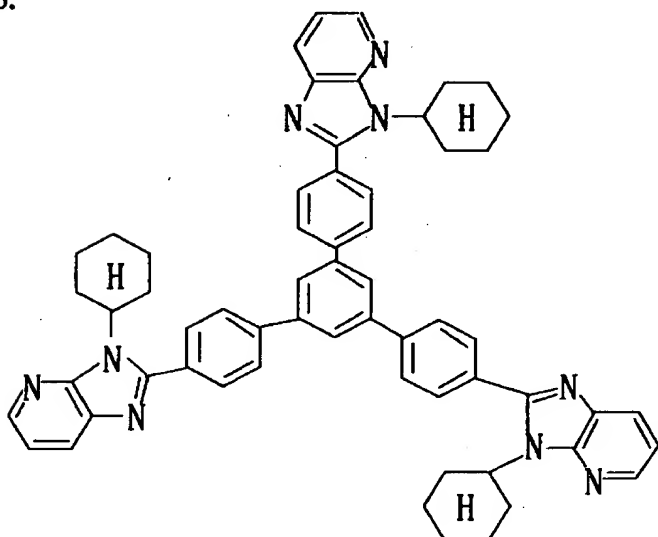
【0109】

【化 5 9】

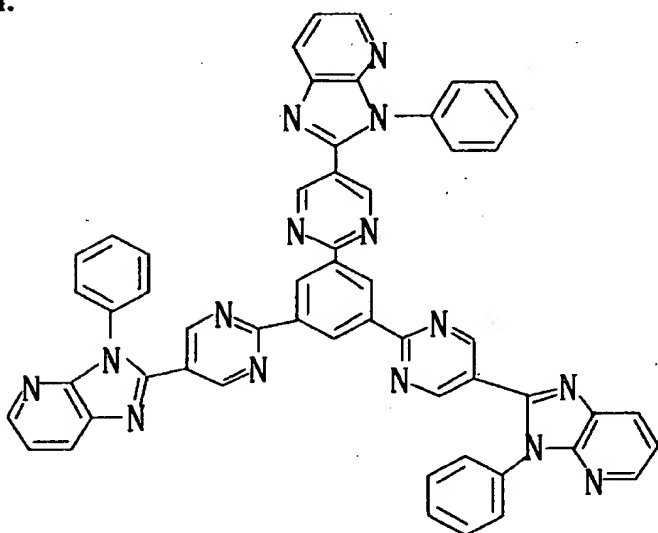
252.



253.



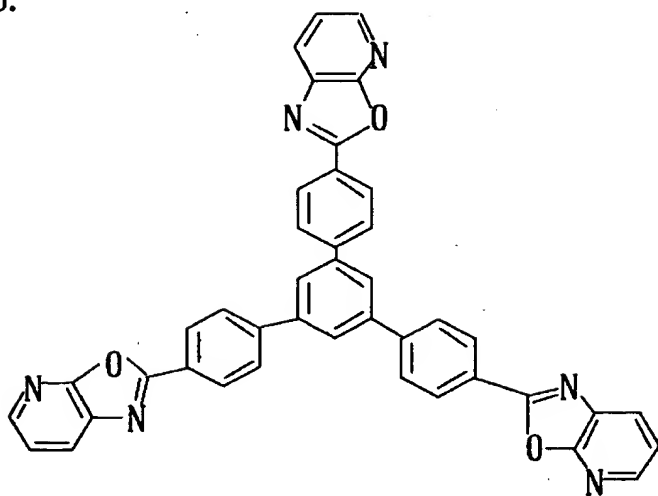
254.



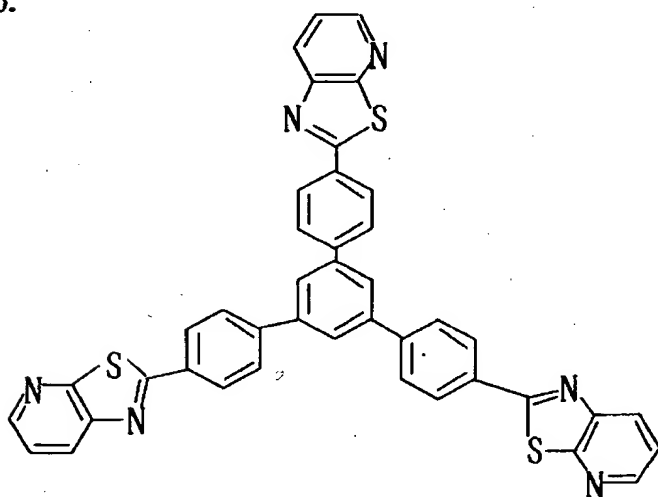
【 0 1 1 0 】

【 化 6 0 】

255.



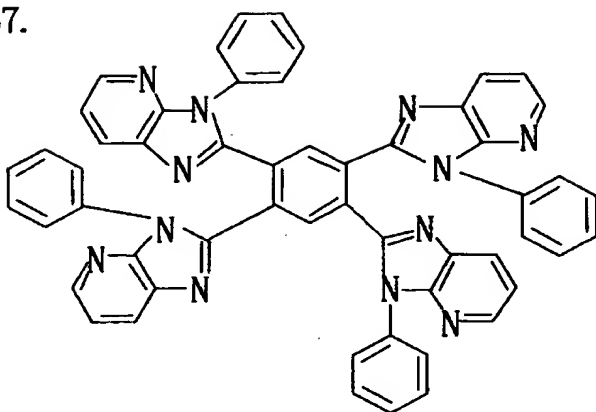
256.



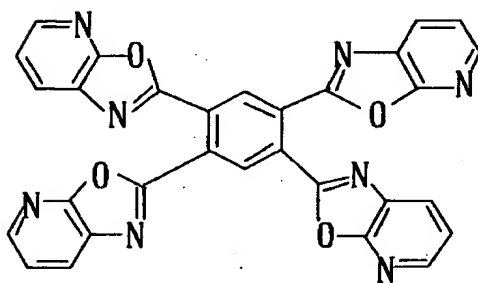
【 0 1 1 1 】

【化 6 1】

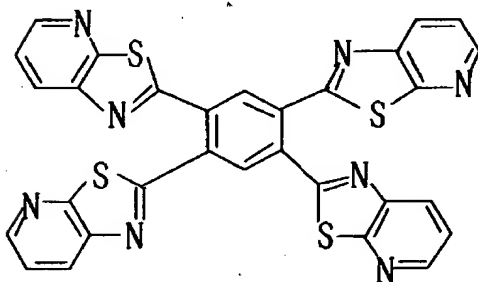
257.



258.



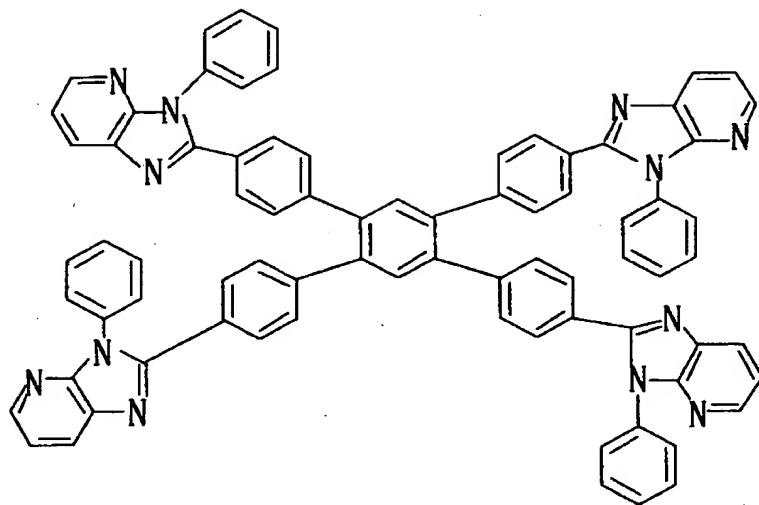
259.



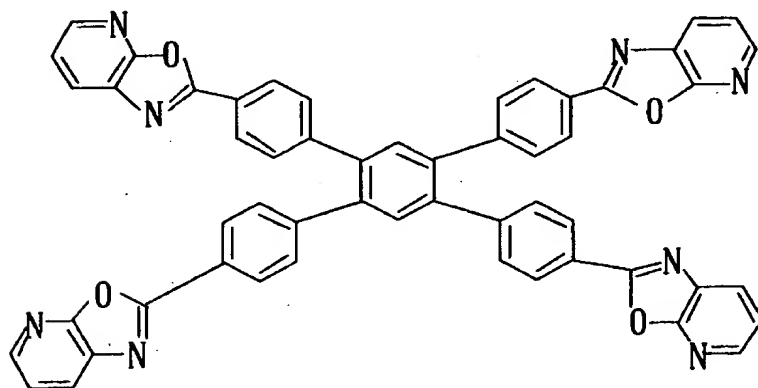
【0 1 1 2】

【化 6 2】

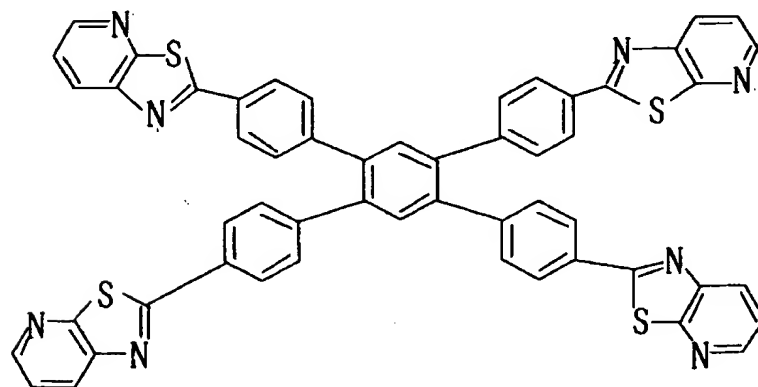
260.



261.



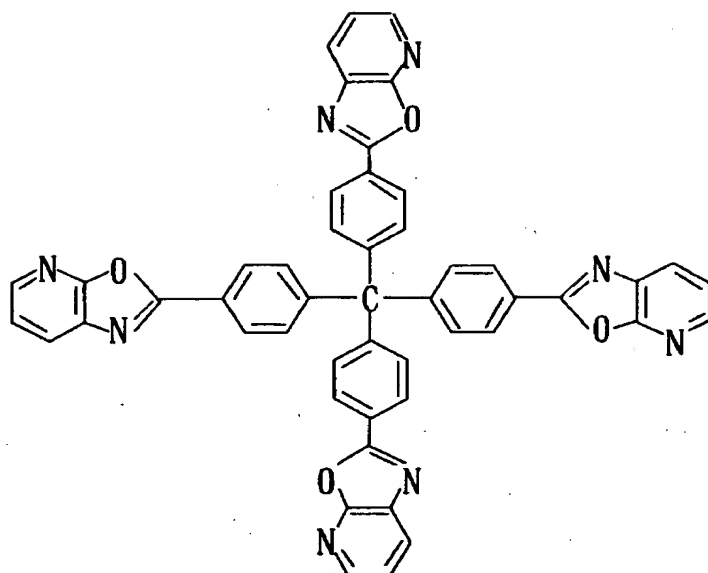
262.



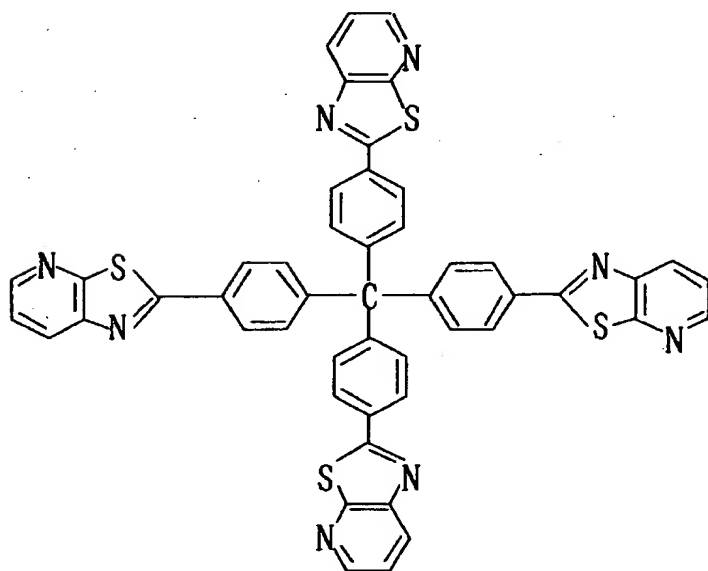
【0113】

【化 6 3】

263.



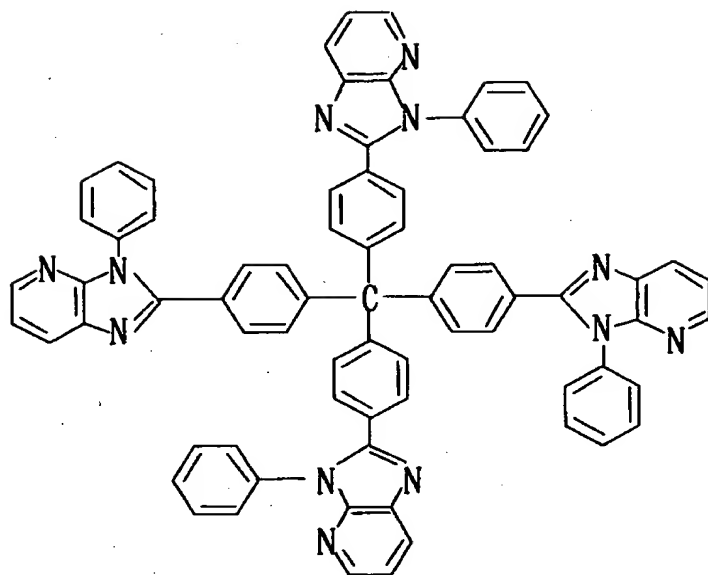
264.



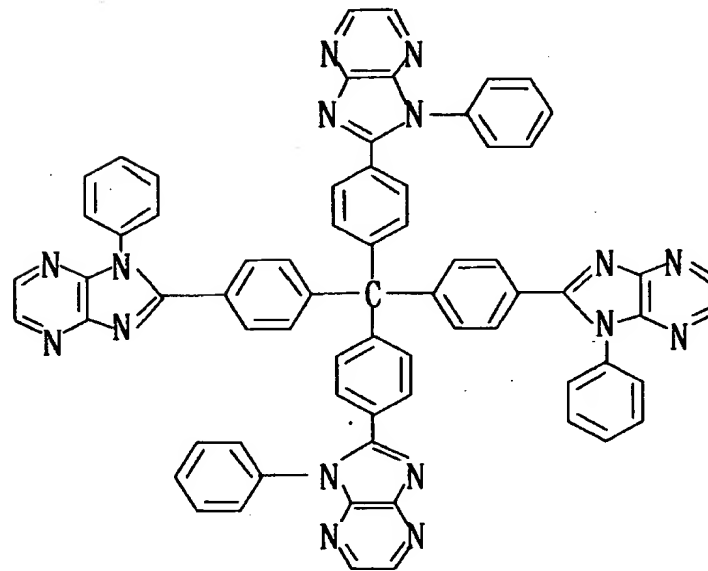
【0 1 1 4】

【化 6 4】

265.



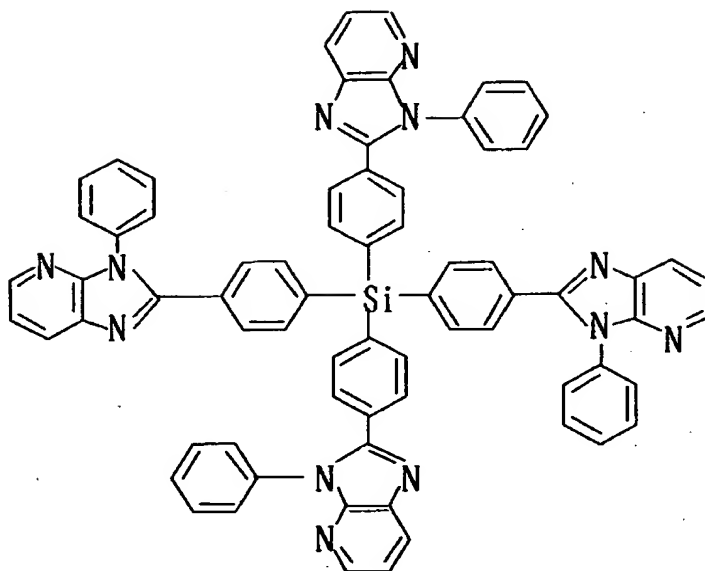
266.



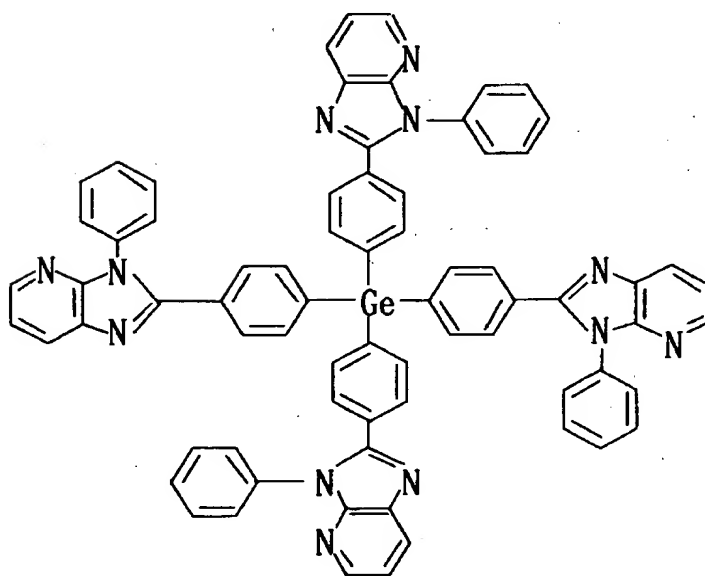
【0115】

【化 65】

267.



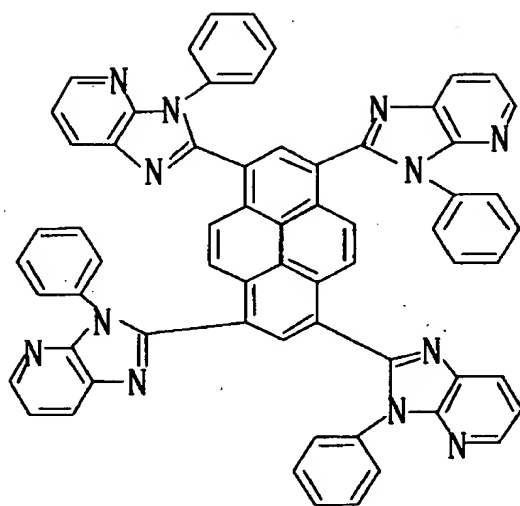
268.



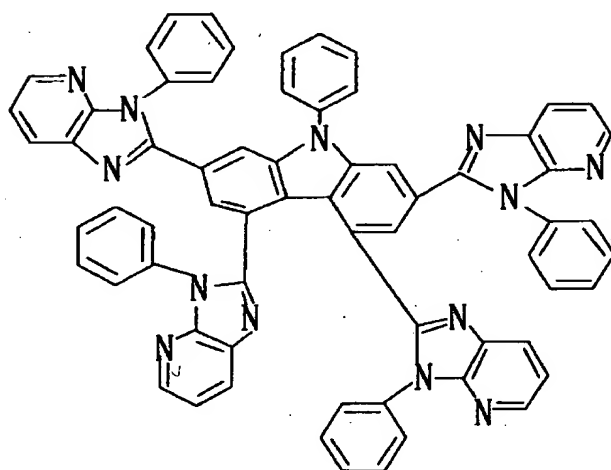
【0116】

【化 6 6】

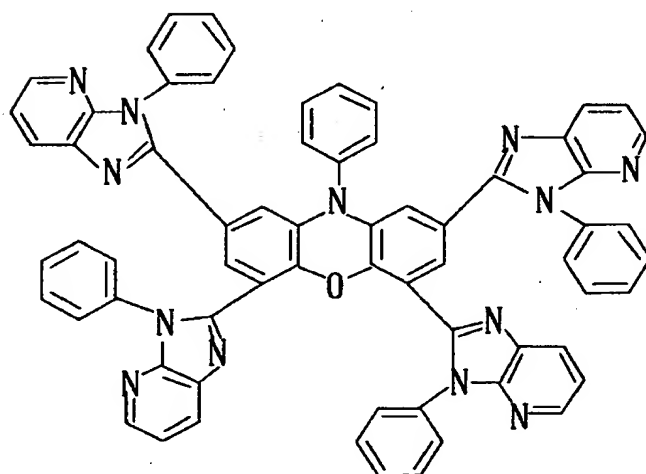
269.



270.



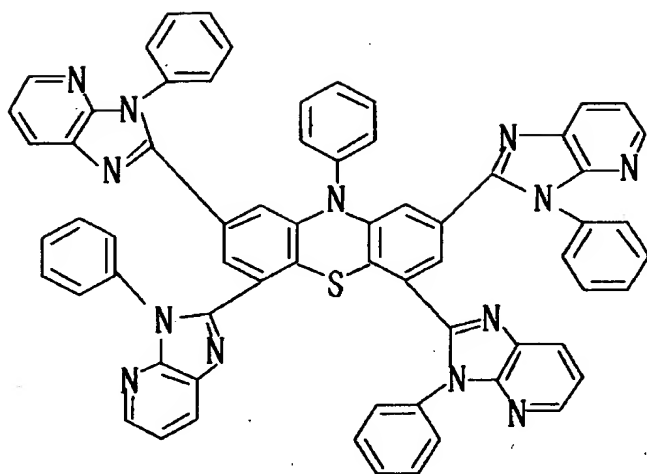
271.



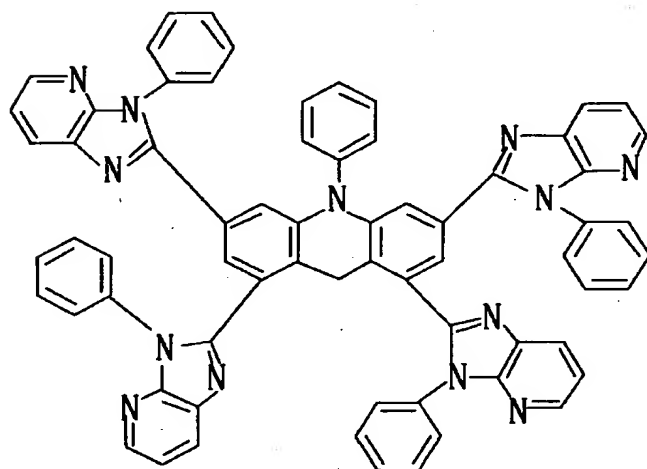
【0117】

【化 67】

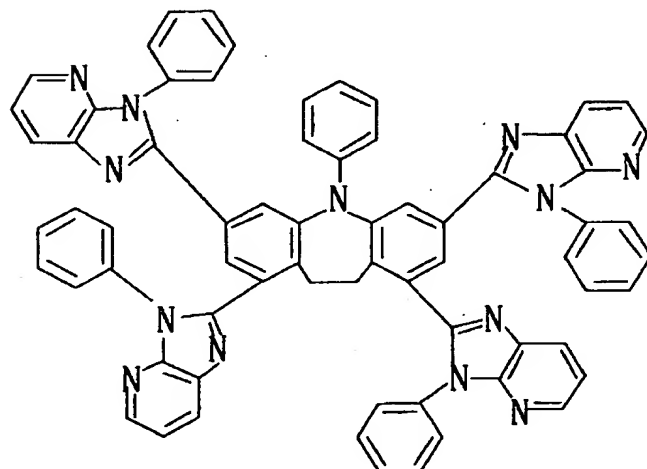
272.



273.



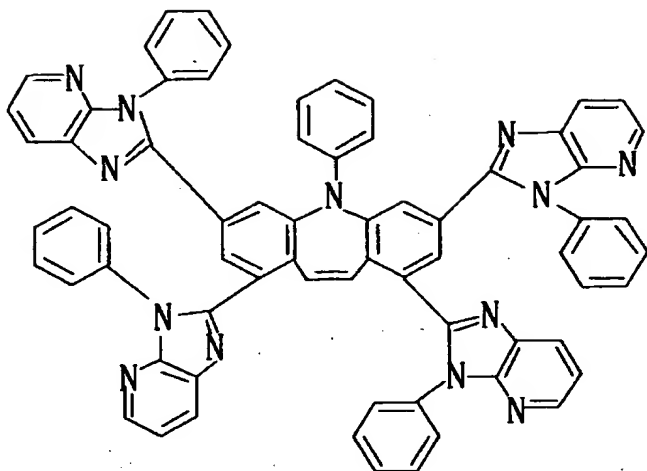
274.



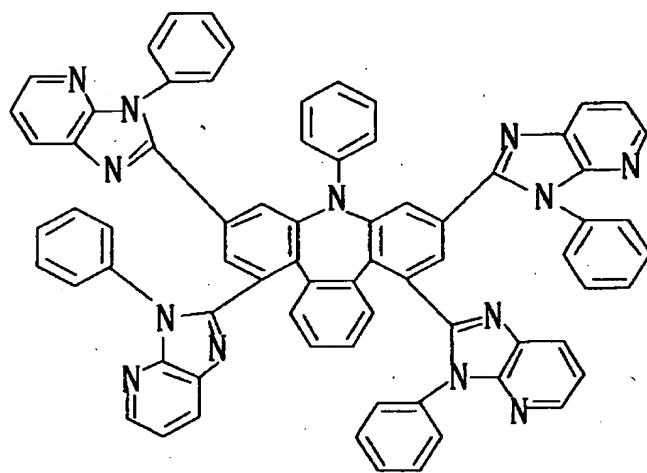
【0118】

【化68】

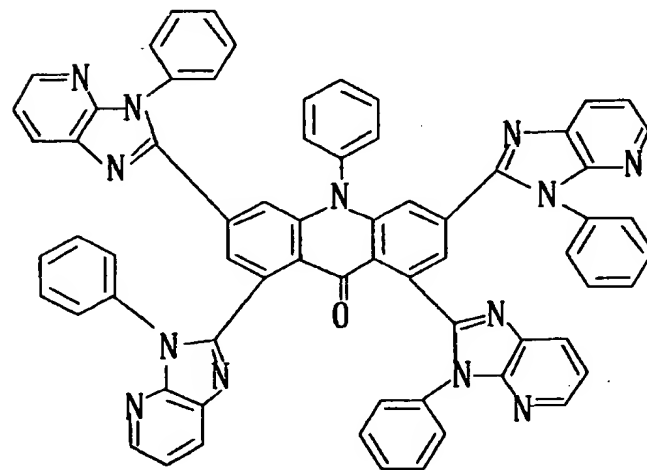
275.



276.



277.

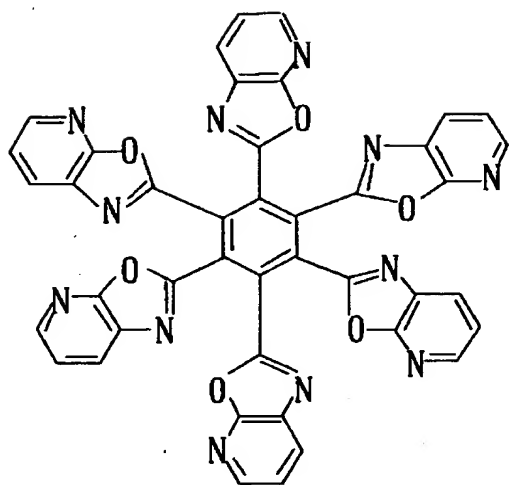


特2000-254171

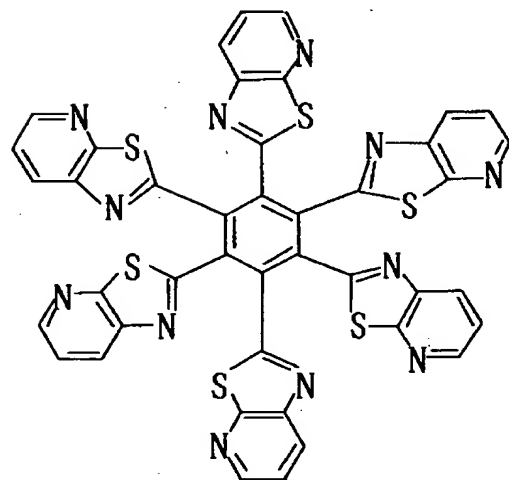
【0119】

【化 69】

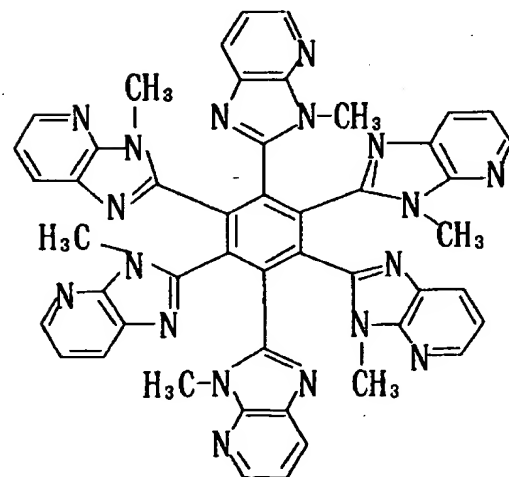
278.



279.



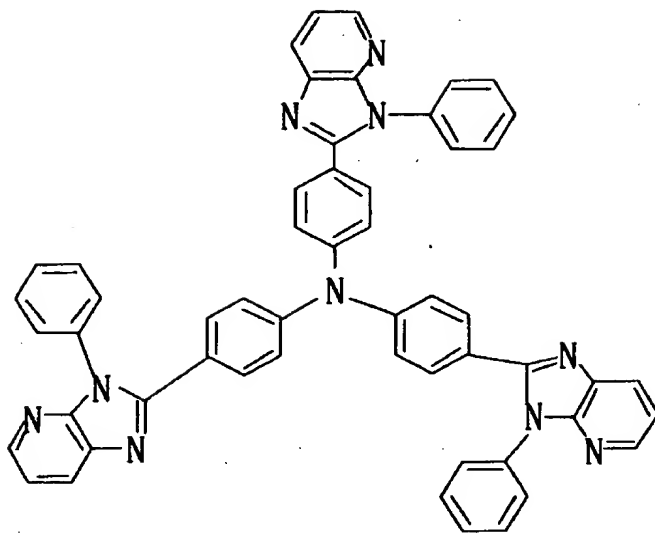
280.



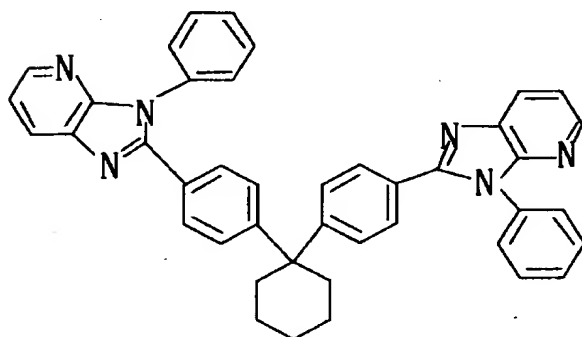
【0120】

【化70】

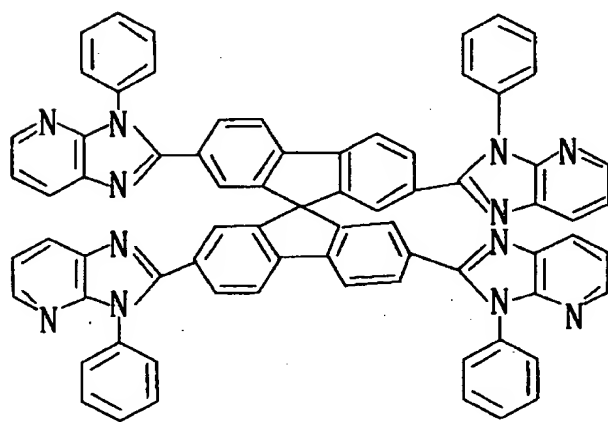
281.



282.



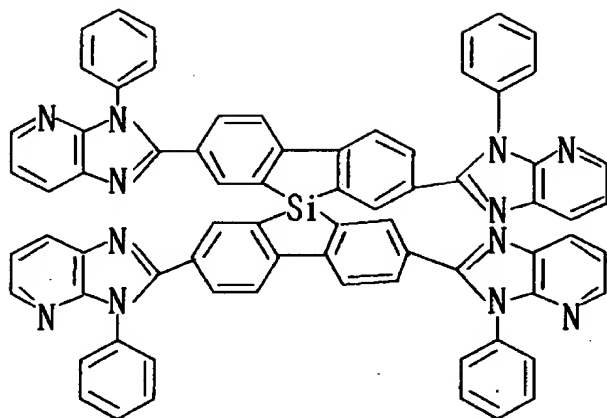
283.



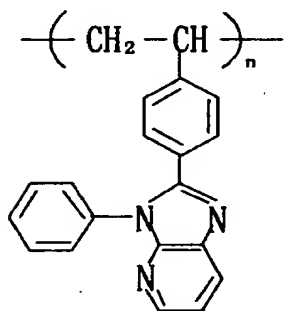
【0121】

【化 7 1】

284.



285.

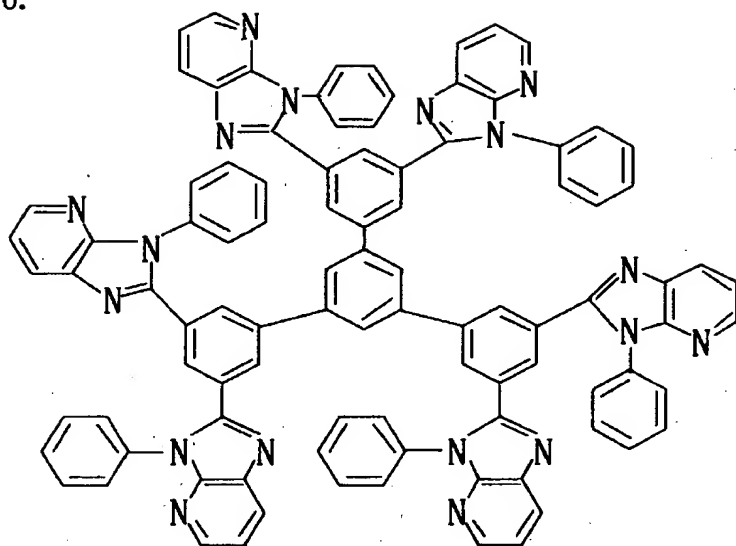


重量平均分子量 16,500
(ポリスチレン換算)

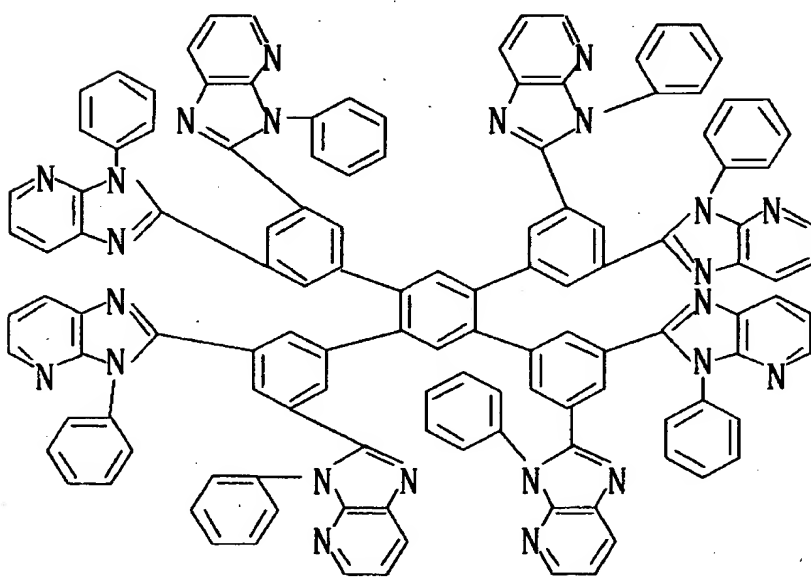
【0 1 2 2】

【化 7 2】

286.



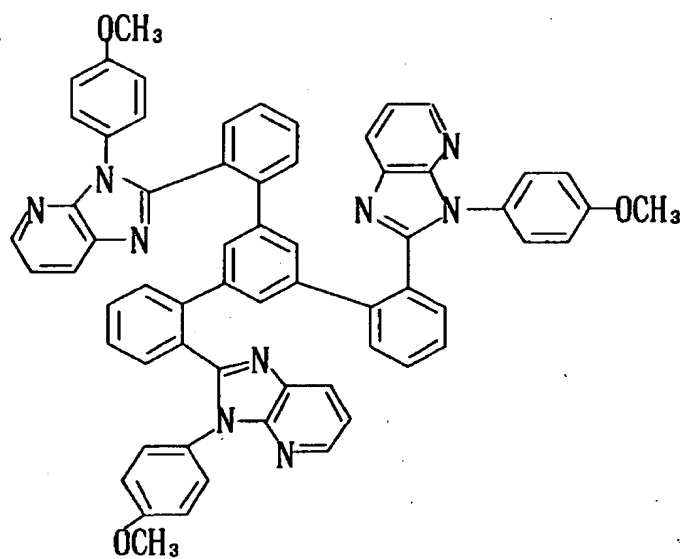
287.



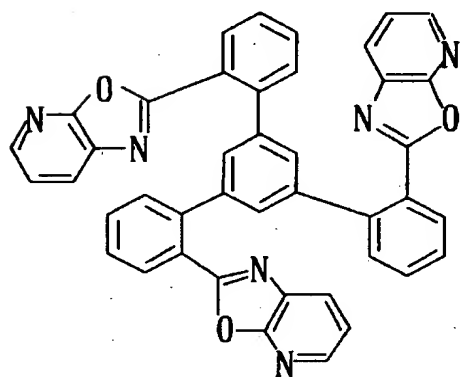
【0 1 2 3】

【化 7 3】

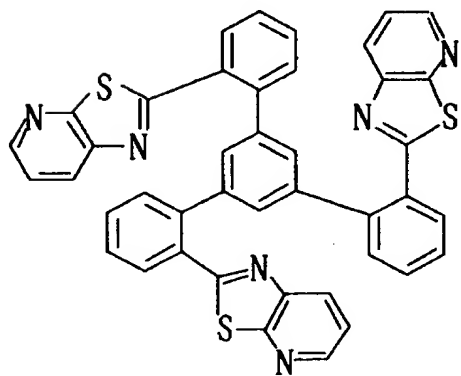
288.



289.



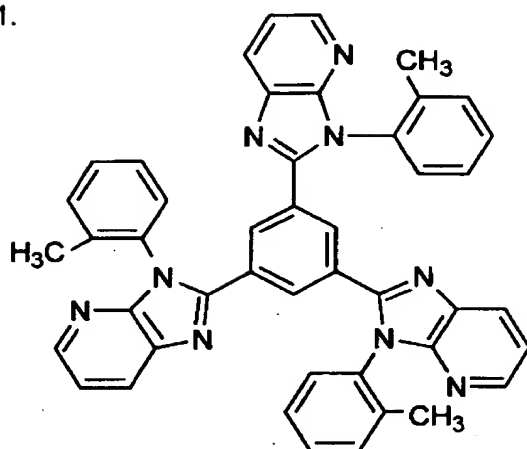
290.



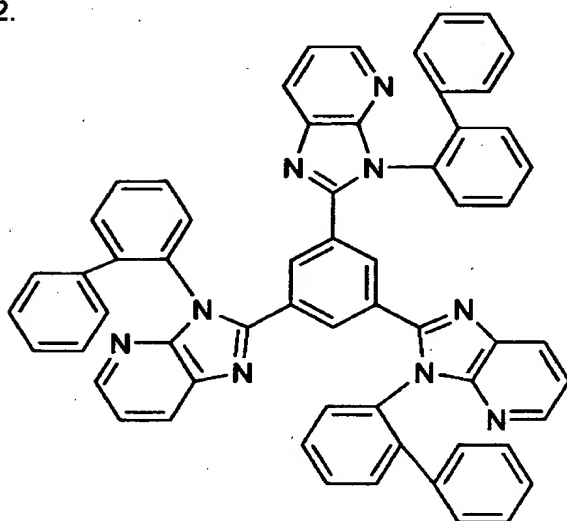
【0 1 2 4】

【化 7 4】

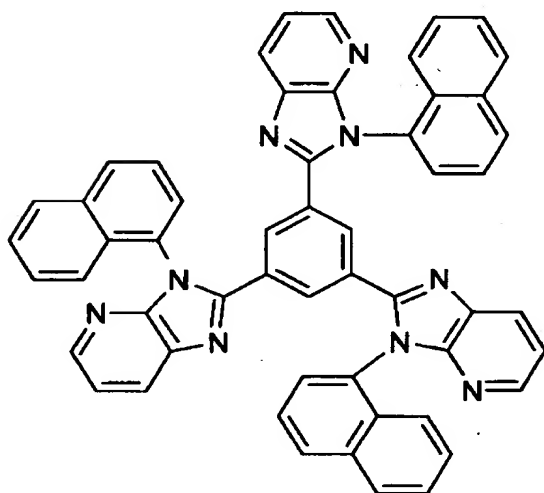
291.



292.



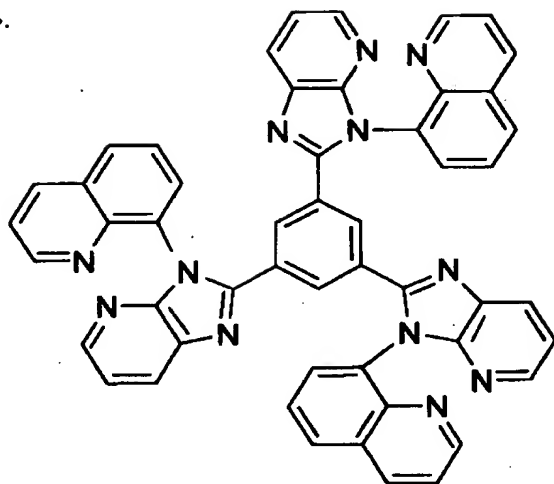
293.



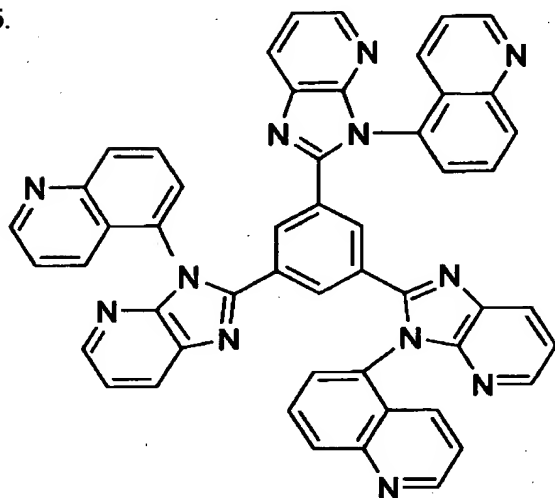
【0 1 2 5】

【化 75】

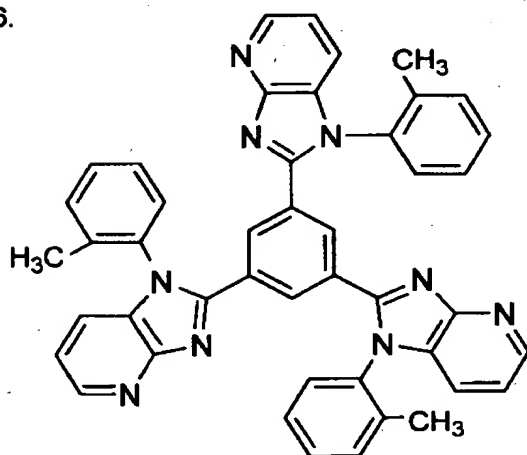
294.



295.



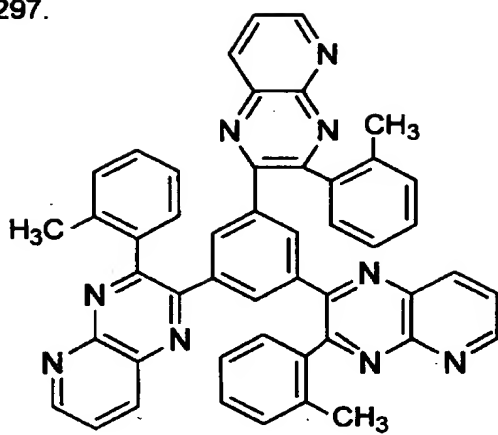
296.



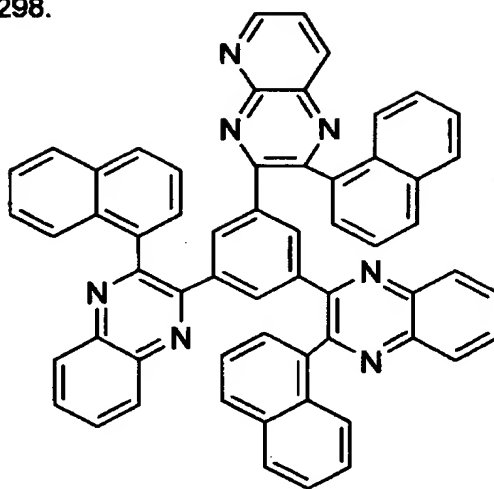
【0126】

【化 7 6】

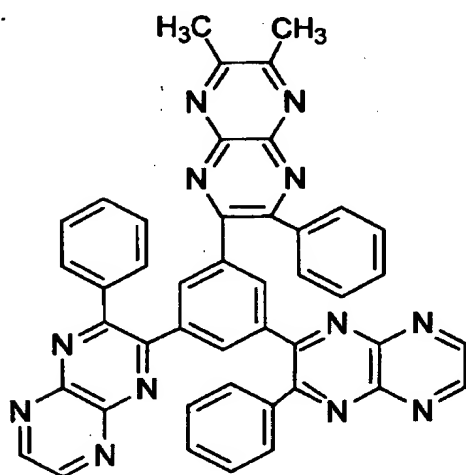
297.



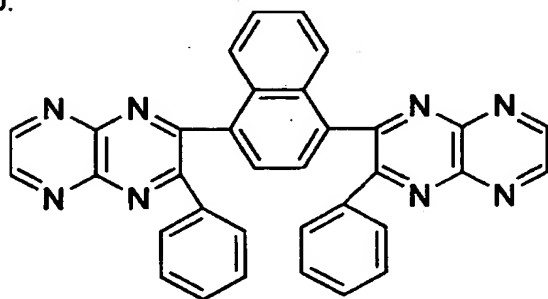
298.



299.



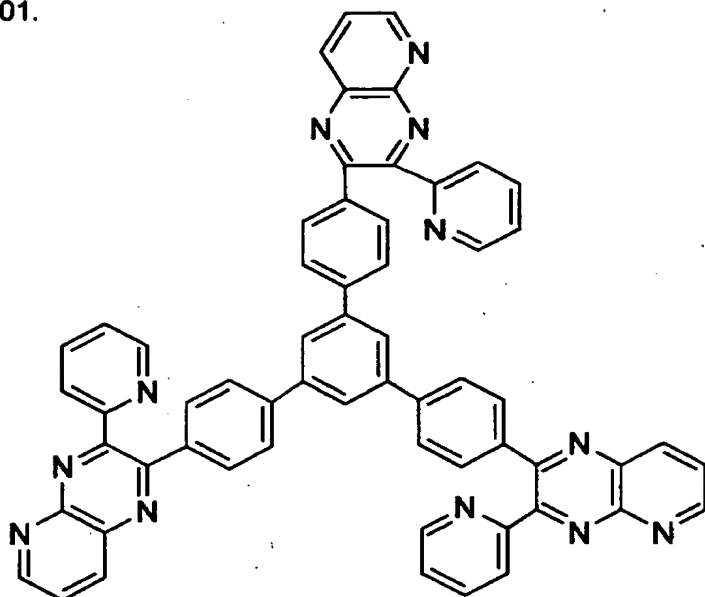
300.



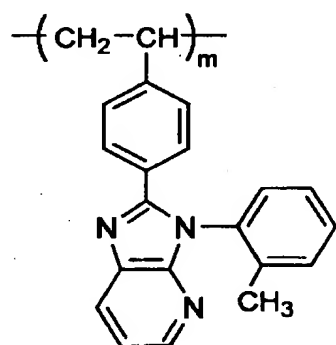
【0 1 2 7】

【化 77】

301.

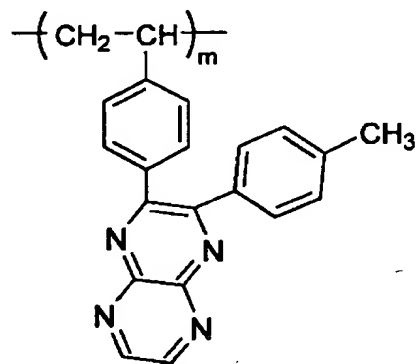


302.



重量平均分子量 21,000 (ポリスチレン換算)

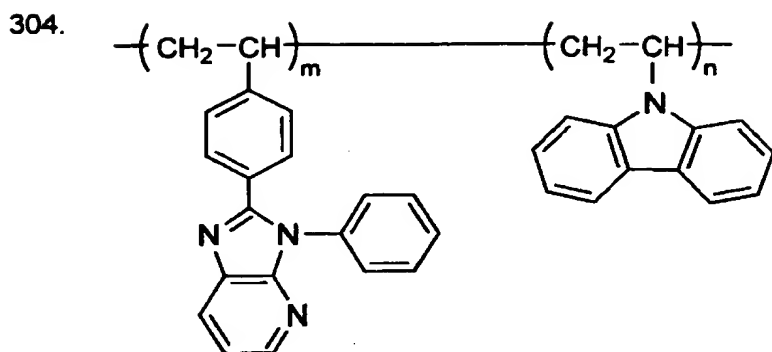
303.



重量平均分子量 14,000 (ポリスチレン換算)

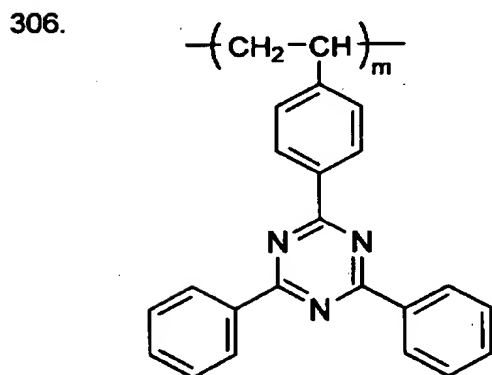
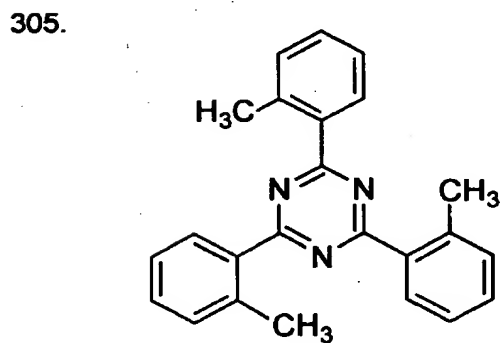
【0128】

【化 7 8】



重量平均分子量 17,000 (ポリスチレン換算)

m:n=1:1 (モル比)



重量平均分子量 74,000 (ポリスチレン換算)

【0 1 2 9】

本発明で用いる一般式 (I) で表される化合物は、特公昭44-23025号、同48-8842号、特開昭53-6331号、特開平10-92578号、米国特許3,449,255号、同5,766,779号、J. Am. Chem. Soc., 94, 2414 (1972)、Helv. Chim. Acta, 6

3, 413 (1980)、Liebigs Ann. Chem., 1423 (1982) などに記載の方法を参考にして合成できる。

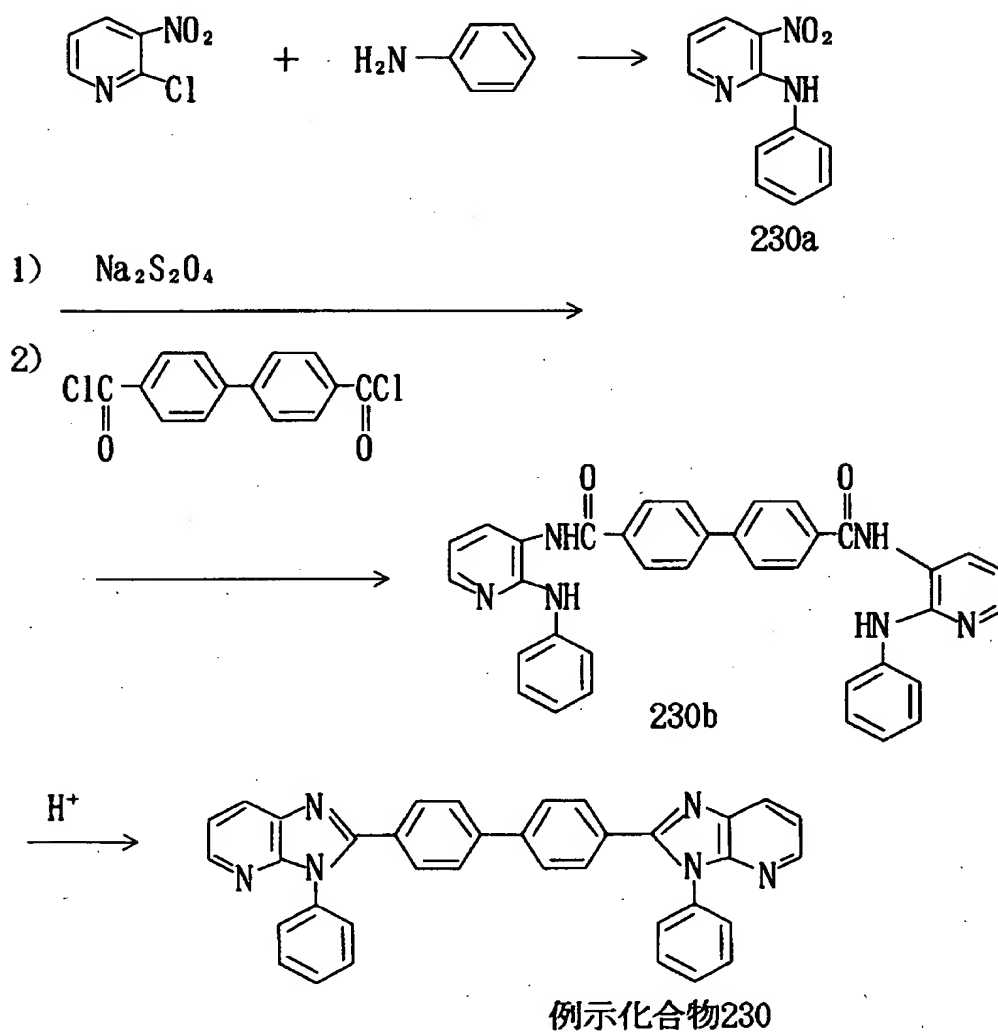
【0130】

以下に本発明の一般式 (I) で表される化合物の合成法について具体例をもって説明する。

合成例 1. 例示化合物 230 の合成

【0131】

【化 79】



【0132】

1-1. 化合物 230a の合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン 50.8 g (0.320 モル)、炭酸カリウム 90.8 g (0.657 モル)、ヨウ化銅 (I) 7.90 g (0.0416 モル)、トルエン 300 ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへ、アニリン 45.7 g (0.490 モル) を加えた。5 時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物 230a を 45.7 g (0.21 モル) 得た。収率 66%

【0133】

1-2. 化合物 230b の合成

化合物 230a 17.0 g (0.0790 モル) をテトラヒドロフラン 170 ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム 69.0 g (0.396 モル) / 水 220 ミリリットルの溶液を滴下した。1 時間攪拌した後、酢酸エチル 170 ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム 13.6 g (0.162 モル) / 水 140 ミリリットルの溶液を滴下した。更に 4, 4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 10.0 g (0.0358 モル) / 酢酸エチル 100 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 5 時間攪拌した。析出した固体を濾取し、水、次いで酢酸エチルで洗浄することにより化合物 230b を 16.0 g (0.0277 モル) 得た。収率 77%

【0134】

1-3. 例示化合物 230 の合成

化合物 230b 10.0 g (0.0173 モル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 2.3 g (0.0121 モル) にキシレン 300 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 6 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、析出した固体を濾取し、ジメチルホルムアミド/アセトニトリルにて再結晶することにより例示化合物 230 を 5.20 g (9.62 ミリモル) 得た。収率 57%

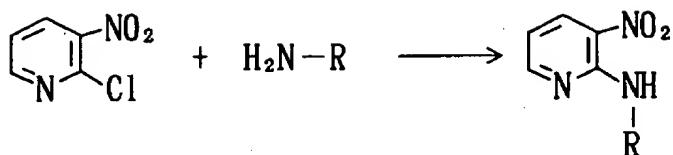
融点: 298~300℃

【0135】

合成例 2. 例示化合物 246 の合成

【0136】

【化80】



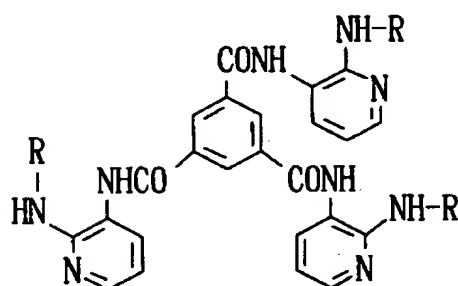
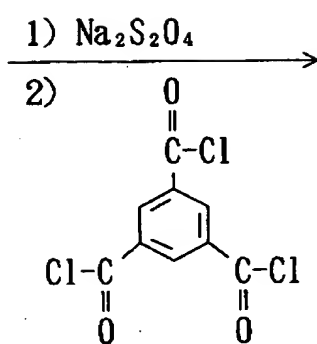
230a (R=phenyl)

247a (R=3-methylphenyl)

248a (R=4-tert-butylphenyl)

291a (R=2-methylphenyl)

294a (R=8-quinolyl)



246b (R=phenyl)

247b (R=3-methylphenyl)

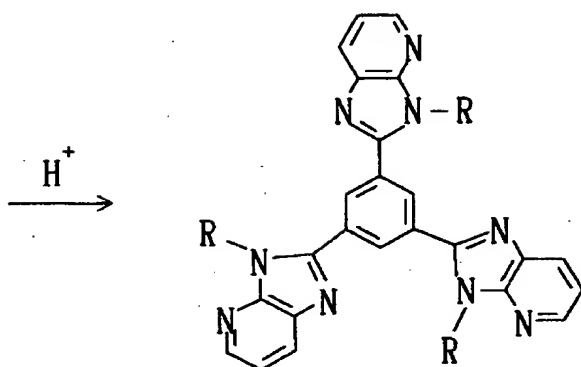
248b (R=4-tert-butylphenyl)

291b (R=2-methylphenyl)

294b (R=8-quinolyl)

【0137】

【化 8 1】



例示化合物246(R=phenyl)

例示化合物247(R=3-methylphenyl)

例示化合物248(R=4-tert-butylphenyl)

例示化合物291(R=2-methylphenyl)

例示化合物294(R=8-quinolyl)

【0138】

2-1. 化合物246bの合成

化合物230a 15.0g (0.0697モル) をテトラヒドロフラン150ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下撹拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム60.9g (0.345モル) / 水200ミリリットルの溶液を滴下した。2時間撹拌した後、酢酸エチル150ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム12.0g (0.143モル) / 水120ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド5.2g (0.0196モル) / 酢酸エチル50ミリリットルの溶液を滴下し、室温下3時間撹拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝10／1（vol／vol））にて精製した後、ジメチルホルムアミド／アセトニトリルにて再結晶することにより化合物246bを4.1g（5.76ミリモル）得た。収率29%。

【0139】

2-2. 例示化合物246の合成

化合物246b 3.70g (5.20ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.7g (3.68ミリモル)にキシレン100ミリリットルを加え、窒素雰囲気下3時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム/メタノール=20/1(vol/vol))にて精製した後、クロロホルム/メタノールにて再結晶することにより例示化合物246を1.70g (2.58ミリモル)得た。収率50%。

融点: 279~281℃

【0140】

合成例3. 例示化合物247の合成

3-1. 化合物247aの合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン50.0g (0.315モル)、炭酸カリウム90.8g (0.657モル)、ヨウ化銅(I)7.90g (0.0416モル)、トルエン300ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへ、m-トルイジン45.0g (0.420モル)を加えた。8時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム)にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物247aを51.0g (0.222モル)得た。収率71%

【0141】

3-2. 化合物247bの合成

化合物247a 32.5g (0.142モル)をテトラヒドロフラン320ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム124g (0.712モル)/水320ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール100ミリリットルを加えた。1時間攪拌した後、酢酸エチル380ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム24.4g (0.290モル)/水55ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸ク

ロリド 10.5 g (0.0396 モル) / 酢酸エチル 100 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 3 時間攪拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝10／1（vol／vol））にて精製することにより化合物 247b を 10.2 g (0.0135 モル) 得た。収率 34 %。

【0142】

3-3. 例示化合物 247 の合成

化合物 247b 3.30 g (4.38 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.5 g (2.63 ミリモル) にキシレン 50 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 3 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝20／1（vol／vol））にて精製した後、クロロホルム／メタノールにて再結晶することにより例示化合物 247 を 1.97 g (2.81 ミリモル) 得た。収率 64 %。

融点：258～259℃

【0143】

合成例 4. 例示化合物 248 の合成

4-1. 化合物 248a の合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン 45.5 g (0.286 モル)、炭酸カリウム 81.1 g (0.587 モル)、ヨウ化銅 (I) 7.10 g (0.0373 モル)、トルエン 300 ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへ、4-tert-ブチルアニリン 40.0 g (0.268 モル) を加えた。8 時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、クロロホルム／ヘキサンにて再結晶することにより化合物 248a を 52.0 g (0.192 モル) 得た。収率 72 %

【0144】

4-2. 化合物 248b の合成

化合物 248a 34.8 g (0.128 モル) をテトラヒドロフラン 350 ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム 112 g (0.643 モル) / 水 320 ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール 90 ミリリットルを加えた。1 時間攪拌した後、酢酸エチル 350 ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム 22.0 g (0.262 モル) / 水 50 ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド 9.5 g (0.0358 モル) / 酢酸エチル 90 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 2 時間攪拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／メタノール＝10／1 (vol/vol)）にて精製することにより化合物 248b を 12.0 g (0.0136 モル) 得た。収率 38%。

【0145】

4-3. 例示化合物 248 の合成

化合物 248b 3.00 g (3.41 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.3 g (1.58 ミリモル) にキシレン 50 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 3 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、析出した固体を濾取した後、クロロホルム／メタノールにて再結晶することにより例示化合物 248 を 2.06 g (2.49 ミリモル) 得た。収率 73%。

融点：300℃以上

【0146】

合成例 5. 例示化合物 291 の合成

5-1. 化合物 291a の合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン 50.0 g (0.315 モル)、炭酸カリウム 90.8 g (0.657 モル)、ヨウ化銅 (I) 7.90 g (0.0416 モル)、トルエン 300 ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへ、o-トルイジン 45.0 g (0.420 モル) を加えた。8 時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム）にて精製した後、クロロホルム／ヘキサンにて

再結晶することにより化合物 291 a を 46.3 g (0.202 モル) 得た。収率 64 %

【0147】

5-2. 化合物 291 b の合成

化合物 291 a 32.5 g (0.142 モル) をテトラヒドロフラン 320 ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム 124 g (0.712 モル) / 水 320 ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール 100 ミリリットルを加えた。1 時間攪拌した後、酢酸エチル 380 ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム 24.4 g (0.290 モル) / 水 55 ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド 10.5 g (0.0396 モル) / 酢酸エチル 100 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 3 時間攪拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム / メタノール = 10 / 1 (vol / vol)）にて精製することにより化合物 291 b を 8.5 g (0.0112 モル) 得た。収率 28 %。

【0148】

5-3. 例示化合物 291 の合成

化合物 291 b 3.30 g (4.38 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.5 g (2.63 ミリモル) にキシレン 50 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 7 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム / メタノール = 20 / 1 (vol / vol)）にて精製した後、クロロホルム / アセトニトリルにて再結晶することにより例示化合物 291 を 2.02 g (2.88 ミリモル) 得た。収率 66 %。

融点：250℃

【0149】

合成例 6. 例示化合物 294 の合成

6-1. 化合物 294 a の合成

2-クロロ-3-ニトロピリジン 59.0 g (0.347 モル)、炭酸カリウム 105 g (0.760 モル)、ヨウ化銅 (I) 9.40 g (0.0494 モル)、トルエン 300 ミリリットルを室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへ、8-アミノキノリン 75.0 g (0.520 モル) を加えた。16 時間加熱還流した後、反応液を濾過し、濾液を減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) にて精製した後、クロロホルム/ヘキサンにて再結晶することにより化合物 294 a を 27.0 g (0.102 モル) 得た。収率 29%

【0150】

6-2. 化合物 294 b の合成

化合物 294 a 25.0 g (93.9 ミリモル) をテトラヒドロフラン 220 ミリリットルに溶解し、室温にて窒素雰囲気下攪拌しているところへハイドロサルファイトナトリウム 82.2 g (0.472 モル) / 水 420 ミリリットルの溶液を滴下し、次いでメタノール 70 ミリリットルを加えた。1 時間攪拌した後、酢酸エチル 380 ミリリットルを加え、次に炭酸水素ナトリウム 24.4 g (0.290 モル) / 水 55 ミリリットルの溶液を滴下した。更にトリメシン酸クロリド 7.55 g (28.4 ミリモル) / 酢酸エチル 100 ミリリットルの溶液を滴下し、室温下 3 時間攪拌した。反応液に飽和食塩水を加え、酢酸エチルにて抽出した後、有機相を飽和食塩水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムにより乾燥した。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/メタノール = 10/1 (vol/vol)) にて精製することにより化合物 294 b を 7.86 g (9.09 ミリモル) 得た。収率 32%

【0151】

6-3. 例示化合物 294 の合成

化合物 294 b 5.00 g (5.78 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.5 g (2.63 ミリモル) にキシレン 100 ミリリットルを加え、窒素雰囲気下 5 時間加熱還流し、共沸脱水した。反応液を室温まで冷却した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホ

ルム／メタノール＝20／1（vol／vol）にて精製した後、クロロホルム／アセトニトリルにて再結晶することにより例示化合物294を1.87g（2.31ミリモル）得た。収率40%。

融点：384℃

【0152】

次に、本発明で用いるオルトメタル化金属錯体について説明する。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学－基礎と応用－」p150, 232 裳華房社山本明夫著1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-p77, p135-p146 Springer-Verlag社 H.Yersin著1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれのものも使用可能であるが、本発明では、中でも特にロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中で特に好ましいものはイリジウムである。

【0153】

オルトメタル化金属錯体の金属の価数は特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化金属錯体を形成し得る物であれば特に問わないが、例えば、アリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられ、含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる）、ヘテロアリール基置換含窒素ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含有する基、チオフェニル基、フリル基などが挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリ

ール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がさらに好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が特に好ましい。

【0154】

本発明の金属錯体化合物は、オルトメタル化金属錯体を形成するに必要な配位子以外に、他の配位子を有していても良い。他の配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社山本明夫著 1982年発行等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えばビピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子であり、より好ましくは塩素配位子、ビピリジル配位子である。

【0155】

本発明のオルトメタル化金属錯体が有する配位子の種類は1種類でも良いし、複数の種類があっても良い。錯体中の配位子の数は、好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1, 2種類であり、さらに好ましくは1種類である。

【0156】

本発明のオルトメタル化金属錯体の炭素数は、好ましくは5～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは14～50である。

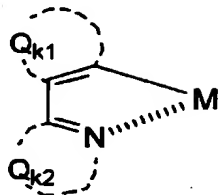
【0157】

本発明のオルトメタル化金属錯体の好ましい形態は、下記一般式（K-I）で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体である。

【0158】

【化 8 2】

一般式(K-I)



【0159】

式中、Mは遷移金属を表す。 Q_{k1} は5員または6員の芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。 Q_{k2} は5員または6員の芳香族アゾール環を形成するに必要な原子群を表す。

Mで表される遷移金属として好ましくは、ロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウムであり、より好ましくはロジウム、白金、イリジウムであり、更に好ましくは白金、イリジウムであり、特に好ましくはイリジウムである。

Q_{k1} で形成される5員または6員の芳香族環は、芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環のいずれでもよく、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、チオフェン、フラン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、キノキサリン、フタラジン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ベンズチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、フェナントリジンなどが挙げられ、好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、チオフェン、フランであり、より好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、チオフェンであり、更に好ましくはベンゼン、ナフタレン、チオフェンである。

【0160】

Q_{k2} で形成される5員または6員の芳香族アゾール環としては、例えばピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラゾール

ル、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、キノキサリン、フタラジン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ベンズチアゾール、ベンズオキアゾール、ベンズイミダゾール、フェナントリジンなどが挙げられ、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピラゾール、ピリダジンであり、より好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピラゾールであり、更に好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリンである。

Q_{k1} 、 Q_{k2} で形成される環は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)のRで表される基の置換基として挙げたものが適用でき、また好ましい範囲も同様である。また置換基同士が連結して環を形成しても良い。

また、一般式(K-I)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体は、化合物中に遷移金属を一つ有しても良いし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であっても良い。他の金属原子を同時に含有していても良い。

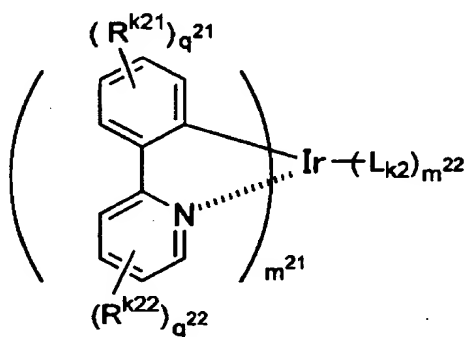
【0161】

一般式(K-I)で表される部分構造を有する化合物のうち、より好ましくは下記一般式(K-II)または(K-III)で表される化合物またはその互変異性体である。

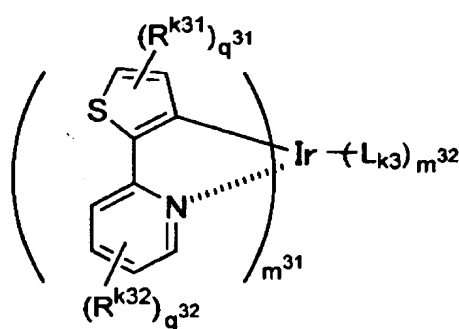
【0162】

【化83】

一般式(K-II)



一般式(K-III)



【0163】

式中、 R^{k21} 、 R^{k22} 、 R^{k31} および R^{k32} はそれぞれ置換基を表す。 q^{21} 、 q^{22}

および q^{32} はそれぞれ 0～4 の整数を表し、 q^{31} は 0～2 の整数を表す。 q^{21} 、 q^{22} 、 q^{31} 、 q^{32} が 2 以上の場合、複数の R^{k21} 、 R^{k22} 、 R^{k31} 、 R^{k32} はそれぞれ同一または互いに異なっても良い。

【0164】

R^{k21} 、 R^{k22} 、 R^{k31} 、 R^{k32} で表される置換基としては、例えば一般式 (I) における R で表される基の置換基として挙げたものが適用できる。 R^{k21} 、 R^{k22} 、 R^{k31} 、 R^{k32} は更に置換されてもよい。また、置換基同士が結合して縮環構造を形成しても良い。

【0165】

R^{k21} 、 R^{k22} 、 R^{k31} 、 R^{k32} としては好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、結合して縮環構造を形成する基が好ましく、より好ましくはアルキル基、アリール基、フッ素原子、結合して芳香族縮環構造を形成する基である。

q^{21} 、 q^{22} 、 q^{31} 、 q^{32} としては 0、1、2 が好ましく、より好ましくは $q^{21} + q^{22} = 0、1、2$ 、 $q^{31} + q^{32} = 0、1、2$ である。

【0166】

L_{k2} および L_{k3} はそれぞれ配位子を表す。配位子としては前記オルトメタル化金属錯体を形成するに必要な配位子、およびその他の配位子で説明した配位子が挙げられる。 L_{k2} 、 L_{k3} はオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ジケトン配位子、ビピリジル配位子である。

【0167】

m^{21} および m^{31} はそれぞれ 1、2、3 を表し、好ましくは 2、3 であり、より好ましくは 3 である。 m^{22} および m^{32} は、それぞれ 0～5 の整数を表し、好ましくは 0、1、2 であり、より好ましくは 0、1 である。 m^{21} と m^{22} 、 m^{31} と m^{32} の数の組み合わせは、一般式 (K-I I)、(K-I I I) で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0168】

本発明のオルトメタル化金属錯体は一般式（K-1）の繰り返し単位をひとつ有する、いわゆる低分子化合物であっても良く、また、一般式（K-1）の繰り返し単位を複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物（平均分子量（Mw:ポリスチレン換算）は好ましくは1000～5000000、より好ましくは2000～1000000、さらに好ましくは3000～100000である。）であっても良い。本発明で用いるオルトメタル化金属錯体は低分子化合物が好ましい。

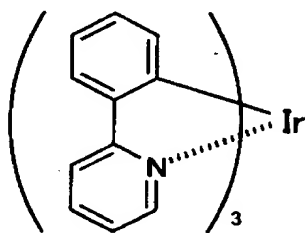
【0169】

次に本発明に用いるオルトメタル化金属錯体の化合物例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

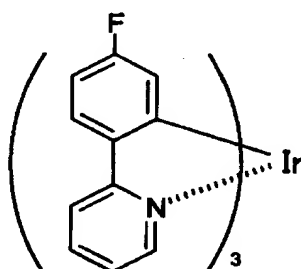
【0170】

【化84】

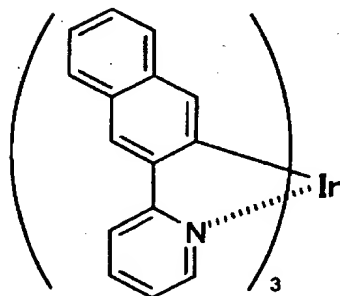
K-1



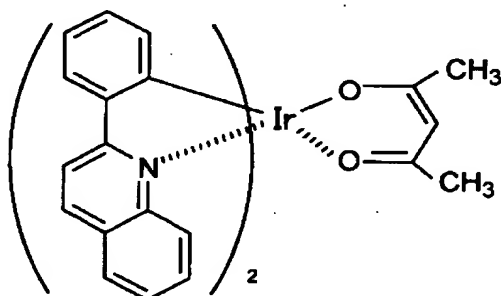
K-2



K-3



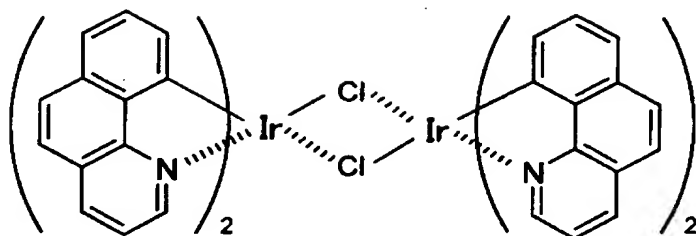
K-4



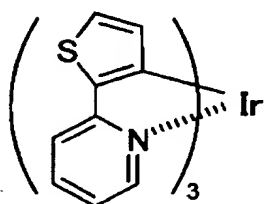
【0171】

【化 8 5】

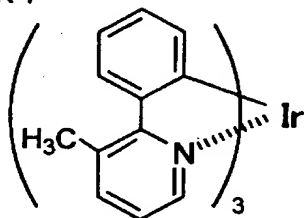
K-5



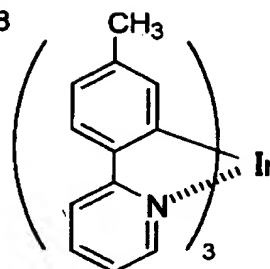
K-6



K-7



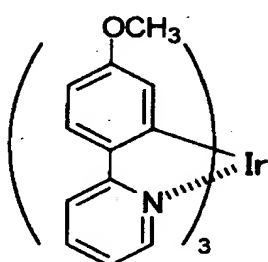
K-8



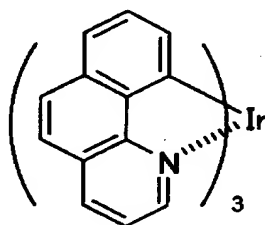
【0172】

【化 8 6】

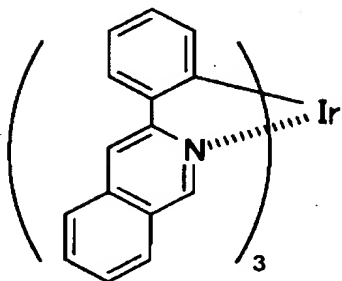
K-9



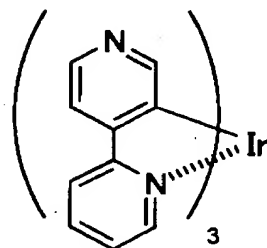
K-10



K-11



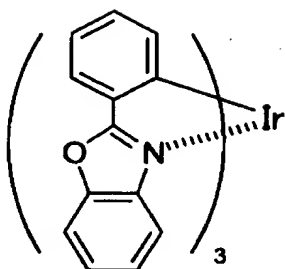
K-12



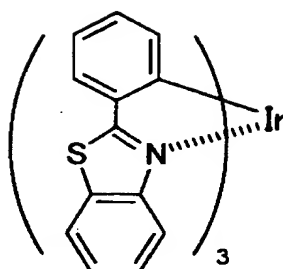
【0173】

【化 87】

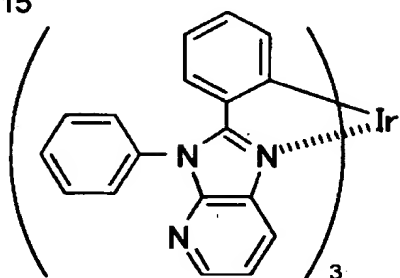
K-13



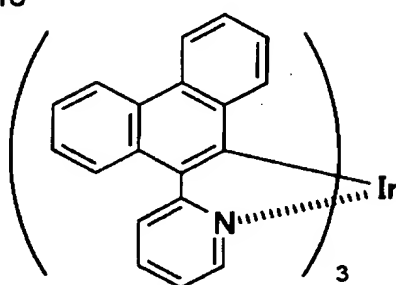
K-14



K-15



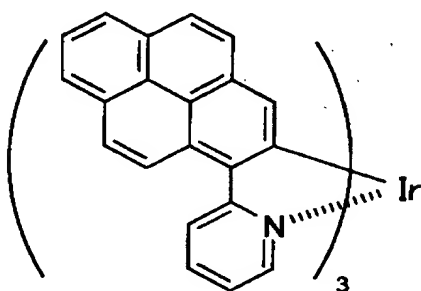
K-16



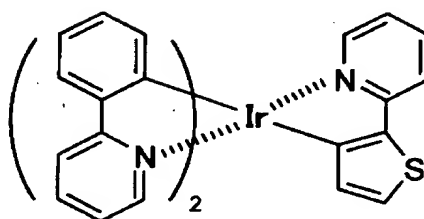
【0174】

【化 88】

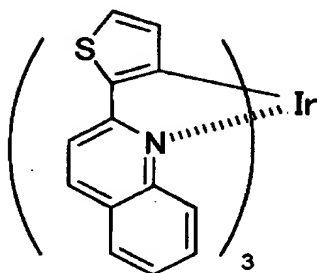
K-17



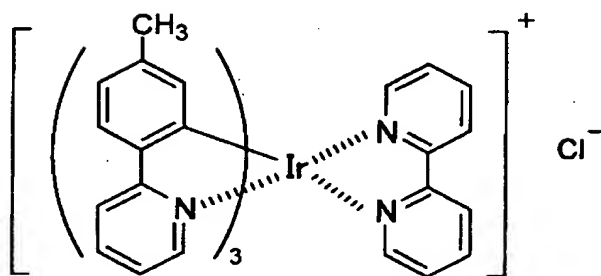
K-18



K-19



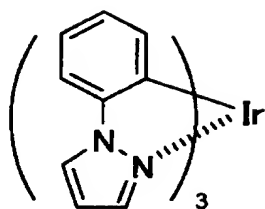
K-20



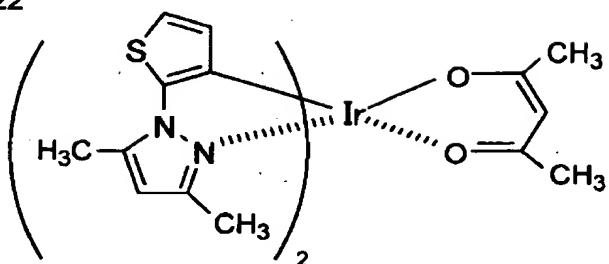
【0175】

【化 89】

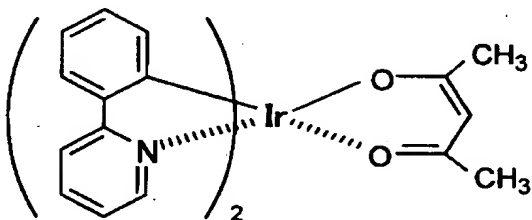
K-21



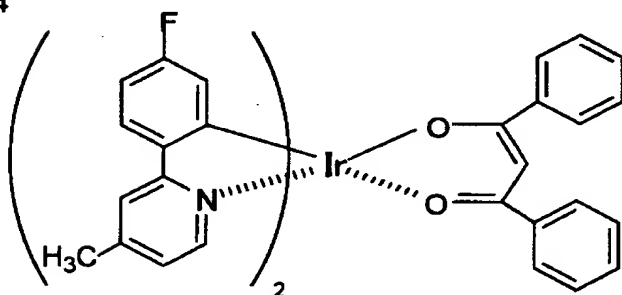
K-22



K-23



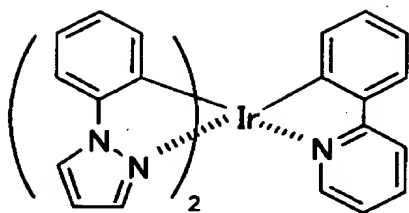
K-24



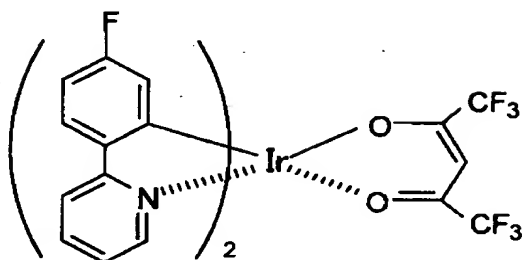
【0176】

【化 90】

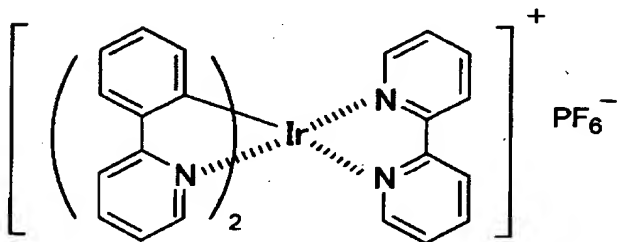
K-25



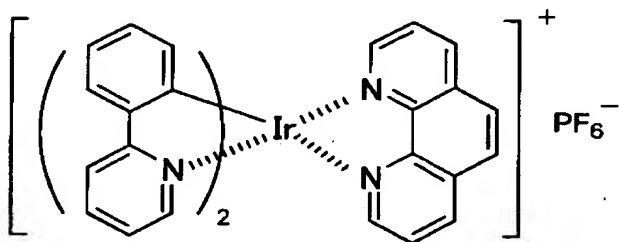
K-26



K-27



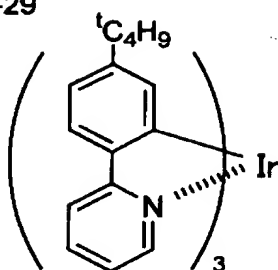
K-28



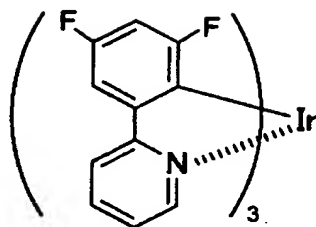
【0177】

【化 9 1】

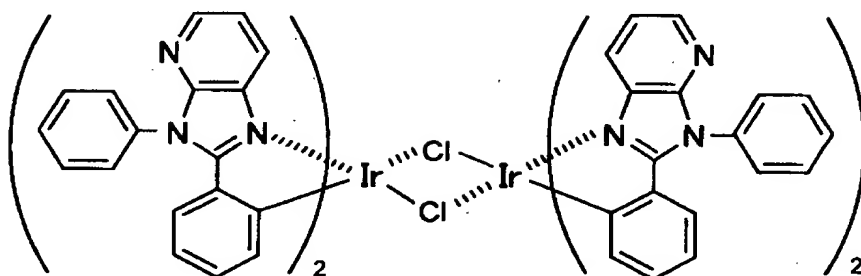
K-29



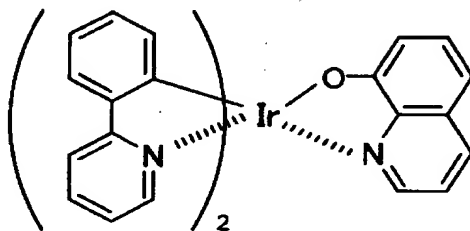
K-30



K-31



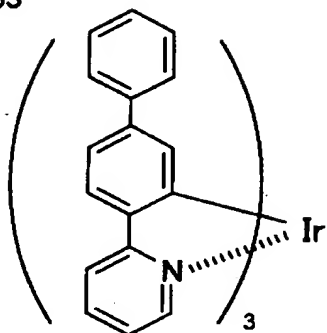
K-32



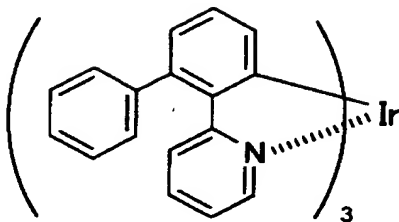
【0178】

【化 9 2】

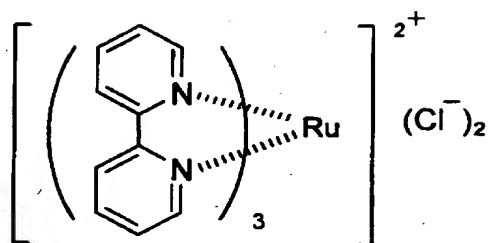
K-33



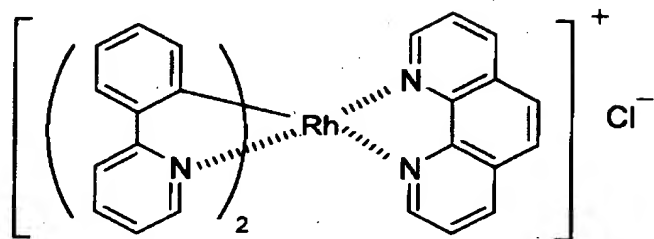
K-34



K-35



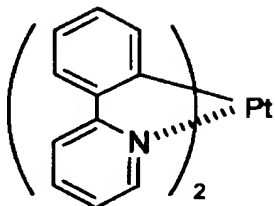
K-36



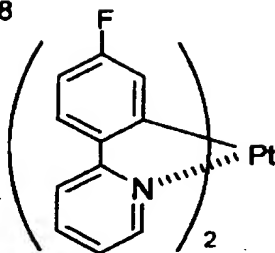
【0179】

【化 93】

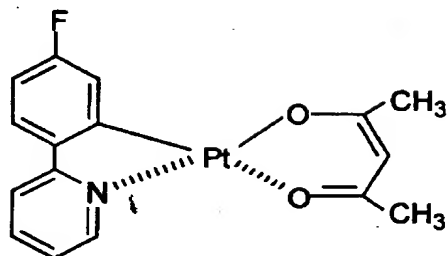
K-37



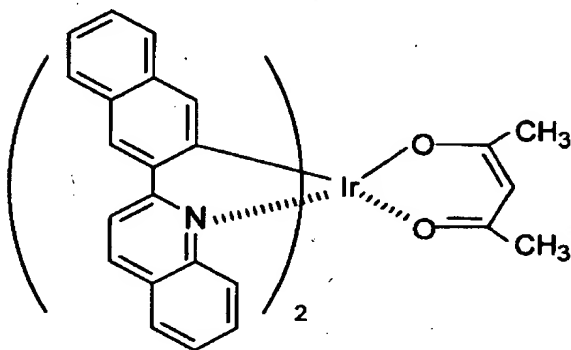
K-38



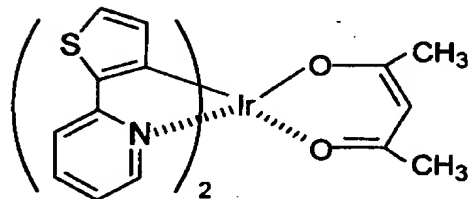
K-39



K-40



K-41



【0180】

本発明で用いるオルトメタル化金属錯体は Inorg.Chem. 1991年, 30号, 1685頁., 同 1988年, 27号, 3464頁., 同 1994年, 33号, 545頁. Inorg.Chim.Acta 1991年, 181号, 245頁. J.Organomet.Chem. 1987年, 335号, 293頁. J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁. 等、種々の公知の手法で合成することができる。

次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【 0 1 8 1 】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【 0 1 8 2 】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 e V以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm~1 μ mであり、更に好ましくは100 nm~500 nmである。

【 0 1 8 3 】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施

したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0184】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、酸化物、金、銀、鉛、アルニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イットリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造をとることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μ mであり、更に好ましくは100 nm～1 μ mである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、

数百 Ω /□以下が好ましい。

【0185】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明のオルトメタル化金属錯体を含むものであるが、他の発光材料を併用して用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等の高分子化合物等が挙げられる。本発明では有機発光層に高分子化合物を用いることが好ましい。該高分子化合物としてはヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物、オルトメタル化錯体、またはその他の発光材料の高分子化合物いずれでもよい。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μ mであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0186】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送

する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラソロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、カーボン膜等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0187】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているもので

あればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルビジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1 μ mであり、更に好ましくは10nm~500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、印刷法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0188】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環

状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法を適用できる。

【0189】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上にITOを150nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、銅フタロシアニンを約10nm蒸着した。次にTPD（N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-N,N'-ジフェニルベンジジン）約40nm、表1記載の発光層を約20nm、バソクプロインを約6nm、Alq（トリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム）約20nmを順に $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温の条件下蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm×4mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、EL素子を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0190】

【表 1】

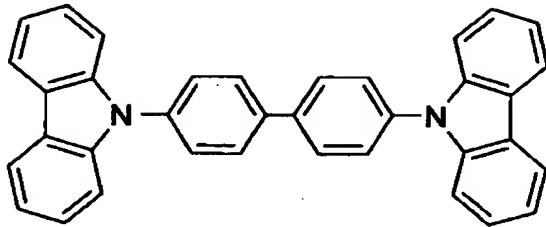
素子 No.	発光層ホスト材料	発光層発光材料	素子作製直後の E L 特性			85℃保存後の E L 特性	
			発光λ max (nm)	印加電圧 12V での輝度 (cd/m ²)	外部量子効率 (%)	印加電圧 12V での輝度 (cd/m ²)	発光面状*
101(比較例)	CBP	K-1	513	36600	8.1	11700	×
102(比較例)	CBP	K-6	552	29800	6.8	8500	×
103(本発明)	例示化合物 61	K-1	513	38200	10.2	31000	○
104(本発明)	例示化合物 61	K-6	554	30800	7.3	28800	○
105(本発明)	例示化合物 62	K-1	514	37400	9.3	30600	○
106(本発明)	例示化合物 62	K-6	553	31000	7.6	29000	○
107(本発明)	例示化合物 205	K-1	514	37000	9.0	34400	○
108(本発明)	例示化合物 205	K-2	488	27100	7.0	24900	○
109(本発明)	例示化合物 205	K-6	552	30800	7.3	26800	○
110(本発明)	例示化合物 246	K-1	513	38200	8.6	32200	○
111(本発明)	例示化合物 291	K-1	514	54000	14.6	48000	○
112(本発明)	例示化合物 291	K-6	553	42200	8.3	39300	○
113(本発明)	例示化合物 291	K-40	633	30500	7.1	26200	○
114(本発明)	例示化合物 297	K-1	515	35900	8.0	30700	○
115(本発明)	例示化合物 297	K-6	555	29900	6.9	26700	○

*○：ダークスポット（未発光部）発生小、×：ダークスポット発生大

【0191】

【化 9 4】

CBP



Applied Physics Letters 75, 4(1999) 記載の化合物

【0 1 9 2】

また、これらの素子をアルゴンガスで置換したオートクレーブ中に封入し、85℃の加熱条件下3日間保存した後に、同様の輝度測定・および発光面状観察を行った結果も表1に示す。

表1の結果から、文献化合物であるCBPや本発明の化合物を用いた素子では、外部量子効率5%以上と高い効率を示しているが、CBPを用いた素子では高温保存した後に大幅な輝度低下およびダークスポット（未発光部）の発生が多く見られるのに対し、本発明の化合物を用いた素子では、輝度の低下も少なく、素子の発光面状も良好で、素子の保存耐久性が大幅に向上していることがわかる。

【0 1 9 3】

実施例 2.

実施例1と同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板上に、ポリ(N-ビニルカルバゾール(PVK)) 40mg、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニルイル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD) 12mg、クマリン-6 1mgを1,2-ジクロロエタン3mlに溶解した溶液をスピコートした。このときの有機層の膜厚は約120nmであった。次いで実施例1と同様に陰極を蒸着し、EL素子201を作製した。

素子201に対して、クマリン-6の代わりに表2に示した化合物を添加した以外は、201と全く同じ組成のEL素子202~210を作製した。

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長

については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果を表2に示す。

【0194】

【表 2】

表 2

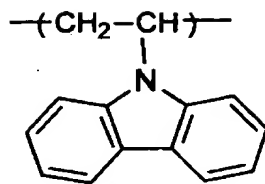
素子 No.	ホスト材料	発光材料	素子作製直後の E L 特性			85°C 保存後の E L 特性	
			発光 λ_{max} (nm)	印加電圧 18V での輝度 (cd/m ²)	外部量子効率 (%)	印加電圧 18V での輝度 (cd/m ²)	発光面状*
201(比較例)	—	クマリン-6	527	2750	0.7	520	×
202(比較例)	CBP	クマリン-6	526	2300	0.6	340	×
203(本発明)	例示化合物 61	K-1	513	14800	3.5	11700	○
204(本発明)	例示化合物 63	K-1	514	17200	3.9	13400	○
205(本発明)	例示化合物 63	K-41	568	12900	3.0	9800	○
206(本発明)	例示化合物 65	K-1	513	16400	3.7	12300	○
207(本発明)	例示化合物 162	K-1	512	15600	3.6	11900	○
208(本発明)	例示化合物 205	K-1	512	18100	3.9	14100	○
209(本発明)	例示化合物 246	K-1	513	16900	3.6	13400	○
210(本発明)	例示化合物 291	K-1	513	17500	4.0	14000	○

*○：ダークスポット（未発光部）発生小、×：ダークスポット発生大

【0195】

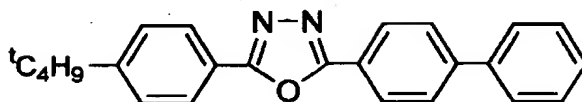
【化 9 5】

PVK

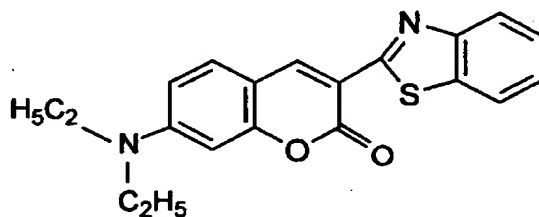


重量平均分子量 23,000
(ポリスチレン換算)

PBP



クマリン 6



【0 1 9 6】

表 2 の結果から明らかな様に、本発明の素子では通常発光効率が低い塗布型素子においても高い発光輝度、発光効率を示し、また、保存耐久性に関しても優れていることがわかる。

【0 1 9 7】

【発明の効果】

本発明の素子は高い発光輝度、発光効率を示し、また、保存耐久性に関しては、高温保存した後に輝度低下も少なく、かつ、発光面状も良好で、素子の保存耐久性が大幅に改良される。また通常発光効率が低い塗布型素子においても同様な効果が得られている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高輝度で発光効率が高く、耐久性に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 基板上に設けた一对の電極間に発光層または発光層を含む有機化合物薄層を形成した発光素子において、該発光層または該有機化合物薄層の少なくとも1層にヘテロ原子を2つ以上含むヘテロ環骨格を有する化合物とオルトメタル化錯体を含むことを特徴とする発光素子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社